PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 22 — 15. November 1931 — Redaktionsschluß für Nr. 24 am 1. Dezember 1931. — 32. Jahrgang

INHALT:

Vorträge u. Diskussionen des VII. Deutschen Physikertages in Bad Elster, vom 13.—18. September 1931:

F. Bloch, Wellenmechanische Diskussion der Leitungs- und Photoeffekte. S. 881.

M. Le Blanc und H. Sachse, Die Elektronenleitfähigkeit von festen Oxyden verschiedener Valenzstufen. S. 887.

E. Perucca, Neue Resultate über Sperrschicht-Photozellen. S. 890.

W. Kluge und E. Rupp, Strukturanalyse von Photokathoden mittels Elektroneninterferenzen. S. 890.

P. Guillery, Leitfähigkeitsmessungen an Pulvern. S. 891.

K. Uller, Zur Theorie der Wärmeleitung und der Diffusion. S. 892.

F. Wolf, Wirkungsquerschnitt von Argon gegen Argon+. S. 897.

Originalmitteilungen:

W. Linke, Neue Messungen zur Aerodynamik des Zylinders, insbesondere seines reinen Reibungswiderstandes. S. 900.

E. Amaldi, Über die Streuung von Röntgenstrahlen an Wasser. S. 914.

H. Gaertner, Dispersion der Leitfähigkeit einiger wäßriger und nichtwäßriger Elektrolytlösungen. S. 919.

Besprechungen:

H. Schwerdt, Die Anwendung der Nomographie in der Mathematik, für Mathematiker und Ingenieure dargestellt. S. 926.

L. Lichtenstein, Grundlagen der Hydromechanik. S. 927.

L. Lichtenstein, Vorlesungen über einige Klassen nichtlinearer Integralgleichungen und Integrodifferentialgleichungen nebst Anwendungen. S. 927.

V. Engelhardt u. E. Gehrcke, Vokalstudien. S. 927.

G. Déjardin, Les Quanta. S. 927.

R. Calvert, Diatomaceous Earth American Chemical Society Monograph Series. S. 928.

S. Valentiner, Physikalische Probleme im Aufbereitungswesen des Bergbaus. S. 928.

Personalien. S. 928.

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES VII. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN BAD ELSTER, VOM 13—18. SEPTEMBER 1931.

F. Bloch (Leipzig), Wellenmechanische Diskussion der Leitungs- und Photoeffekte.

Die neuere Elektronentheorie der Metalle hat manche charakteristische Eigenschaften der Metalle zu erklären vermocht unter der Annahme, daß unter der Wirkung der Ionen des Kristallgitters und der übrigen Elektronen jedes Elektron sich in einem periodischen Kraftfeld befindet, so lange es sich im Innern des Metalles bewegt.

Zunächst erklärt die Wellenmechanik auf Grund dieser Vorstellung das Vorhandensein „freier" Leitungselektronen, d. h. die große Beweglichkeit der Elektronen im Metallinnern, die früher unbegründet angenommen werden mußte[1]). Sie beruht lediglich auf der Periodizität des Potentials, und es wird auf diese Weise sofort verständlich, wie eine Zerstörung dieser Periodizität, wie sie z. B. durch die thermischen Gitterschwingungen hervorgerufen wird, eine Verkleinerung der Beweglichkeit der Elektronen und damit einen mit der Temperatur steigenden Widerstand verursacht. Tatsächlich zeigt auch eine genauere Rechnung, daß sich auf diese Weise der Widerstandsverlauf in befriedigender Übereinstimmung mit der Beobachtung ergibt.

Um zu einem Verständnis der wesentlichsten Eigenschaften eines Elektrons in einem periodischen Kraftfeld zu gelangen, bieten sich naturgemäß zwei Wege an:

Entweder man betrachtet die potentielle Energie, d. h. die Schwankungen des Potentials im Metallinnern, als klein gegenüber der mittleren kinetischen Energie der Elektronen, d. h. man geht von dem Grenzfall vollkommen freier Elektronen aus, die unter dem Einfluß keinerlei innerer Kräfte stehen, und betrachtet die Wirkung des Gitters als eine kleine Störung[1]). Oder aber man betrachtet die Anziehung der Elektronen durch die Ionen als so stark, daß sich in der Nähe eines bestimmten Ions immer nur die Wirkung dieses einen Ions geltend macht, so daß in seiner Nähe ein Elektron sich so bewegt, wie bei einem isolierten Atom und betrachtet die Wirkung der benachbarten Ionen als kleine Störung[2]). In Wirklichkeit tritt allerdings weder der eine noch

1) F. Bloch, Zeitschr. f. Phys. **52**, 555, 1928.

1) R. Peierls, Ann. d. Phys. **5**, 121, 1930.
2) F. Bloch, l. c.

der andere Grenzfall auf, indem in der Regel ungestörte Energie und Störungsenergie von derselben Größenordnung sind. Da aber die beiden Grenzfälle das Charakteristische in übereinstimmender Weise zum Ausdruck bringen, genügt es für ein qualitatives Verständnis, sich auf ihre Diskussion zu beschränken.

Im ersten Grenzfall, dem der vollkommen freien Elektronen kann man die Bewegung der Elektronen durch die bekannten ebenen de Broglieschen Wellen beschreiben. Jeder stationäre Zustand ist dann durch einen Vektor, den sog. Ausbreitungsvektor k der Welle $e^{2\pi i(\mathfrak{k}\mathfrak{r})}$ gegeben, der mit der Energie und dem Impuls in den bekannten Relationen steht

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}|\mathfrak{k}|^2 \text{ bzw. } \mathfrak{p} = \hbar \cdot \mathfrak{k}.$$

Wir wollen uns hier auf den einfachsten Fall eines eindimensionalen Gitters beschränken, der sich dann sofort auf den dreidimensionalen Fall verallgemeinern läßt.

Das Potential $V(x)$ sei also eine periodische Funktion der Koordinate x, d. h. es sei

$$V(x + a) = V(x),$$

wo a die Gitterkonstante bedeutet. Ganz ähnlich, wie in der Theorie der Beugung des Lichtes an einem Gitter, ergibt sich nun, daß aus einer ebenen Welle mit dem Ausbreitungsvektor k in der x-Richtung unter der Wirkung des Gitters nur solche Wellen entstehen können, deren Ausbreitungsvektor k' mit diesem in der Beziehung steht

$$k' = k + \frac{n}{a},$$

wo n eine beliebige ganze Zahl bedeutet. Nach unserer Voraussetzung, daß das Gitter nur eine schwache Störung bewirken soll, werden aber diese „Sekundärwellen" im allgemeinen nur mit sehr kleinen Amplituden auftreten und daher keine wesentliche Rolle spielen. Sie werden nur dann von Bedeutung, wenn die ursprüngliche Energien von Primär- und Sekundärwelle sich nur um einen Betrag unterscheiden, der von derselben Größenordnung, oder gar klein gegen die Störung durch das Gitter ist. In diesem quantenmechanischen Entartungsfall, der genau der Laueschen oder Davisson-Germerschen Reflexion bestimmter Wellen entspricht, werden die Amplituden der beiden miteinander entarteten Wellen von derselben Größenordnung. An diesen Stellen erfährt das Termschema des freien Elektrons eine charakteristische Veränderung. Sie ist durch Fig. 1 veranschaulicht, wo als Abszisse die den stationären Zustand des Elektrons charakterisierende Größe k, d. h. im kräftefreien Fall im wesentlichen der Impuls, als Ordinate die zugehörige Energie aufgetragen sind (Fig. 1). Die für ein periodisches Kraftfeld charakteristischen Unterbrechungen des Energiespektrums erstrecken sich bei einem unendlich ausgedehnten Gitter bis zu unendlich hohen Energien, werden

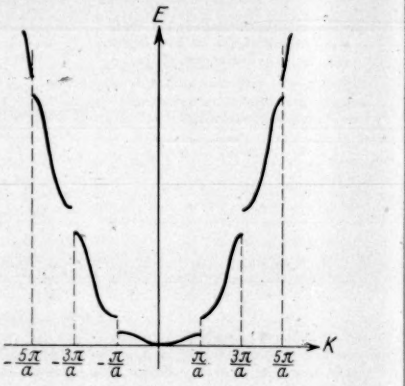


Fig. 1.

aber immer kleiner, da das Verhältnis von ungestörter kinetischer zu störender potentieller Energie immer größer wird.

Das Auftreten dieser Unterbrechungen, das, wie wir sehen werden, für verschiedene Fragen der Metalltheorie von der größten Bedeutung ist, wird noch verständlicher, wenn man sich die Störung durch das Gitter immer stärker wachsend vorstellt, so daß man schließlich zu dem Grenzfall sehr starker Bindung der Elektronen an die Ionen gelangt. Stellt man sich diese Änderung des Potentials nämlich adiabatisch durchgeführt vor, so muß schließlich das Termschema der Fig. 1 in das eines isolierten (allerdings hier eindimensional gedachten) Ions übergehen. Jede der „Zonen" der Fig. 1 geht dann in einen der, zur Einfachheit hier diskret angenommenen, Terme des Atomspektrums über. Dabei ist jeder Term so vielfach zu zählen, als es Ionen im Gitter gibt, da es für das Termschema nicht darauf ankommt, an welchem Ion sich das Elektron befindet. Unter einem schwachen störenden Einfluß der Nachbarionen spaltet jeder Term auf, und dies führt rückwärts, d. h. bei immer stärker gedachter störender Wirkung der Nachbarionen wieder auf das Termschema der Fig. 1.

Die Beweglichkeit der Elektronen, oder genauer ausgedrückt, der Strom in einem bestimmten Zustand, nimmt natürlich mit wachsender Bindung der Elektronen an die Ionen ab, verschwindet aber, außer für einzelne ganz bestimmte

Zustände, erst bei unendlich starker Bindung, so daß prinzipiell in jedem periodischen Kraftfeld die Elektronen „frei" beweglich sind. Solange man, wie wir es bisher getan haben, nur ein einzelnes Elektron betrachtet, scheint es daher, als ob zwischen einem Leiter, einem Halbleiter und einem Isolator nur ein verhältnismäßig unbeträchtlicher quantitativer Unterschied bestehen

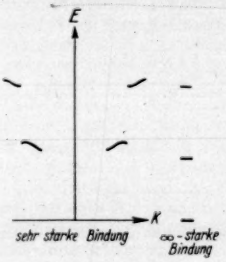


Fig. 2.

könnte, im Gegensatz zur Erfahrung, die hier einen ganz wesentlichen qualitativen Unterschied sieht.

Anders sehen jedoch die Verhältnisse aus, wenn wir bedenken, daß der Leitungscharakter nicht durch ein Elektron bedingt wird, sondern durch sehr viele, nämlich größenordnungsmäßig ebenso viele, als es Atome im Metall gibt. Obwohl wir nämlich eine direkte dynamische Wechselwirkung der Elektronen zur Vereinfachung ausgeschlossen haben, beeinflussen sie sich gegenseitig doch sehr stark, weil wir bei der Verteilung der Elektronen auf die stationären Zustände das Paulische Ausschließungsprinzip zu beachten haben, wonach sich in einem Zustand immer nur ein, bzw. bei Mitberücksichtigung ihres Spins zwei Elektronen befinden können.

Sei N die Gesamtzahl der vorhandenen Atome und nehmen wir zuerst, wie dies etwa bei den Alkalien zutreffen dürfte, an, daß wir pro Atom ein Leitungselektron haben, so sind unter normalen Bedingungen von den N-Zuständen der ersten, d. h. energetisch niedrigsten Zone, $N/2$ mit Elektronen zu besetzen, und zwar nach Maßgabe der aus der Ausschließungsregel folgenden Fermischen Verteilungsfunktion

$$f(E) = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{E/kT} + 1}.$$

(Vgl. Fig. 3. Die besetzten Zustände sind durch Schraffur gekennzeichnet.) Beim elektrischen Leitungsvorgang spielen hauptsächlich die äußersten Elektronen in der „k-Verteilung" eine Rolle und einen stromführenden Zustand des Metalls hat man sich etwa so vorzustellen, daß die ganze Verteilung etwas verschoben ist, während sie im stromlosen Fall symmetrisch um die Stelle $k = 0$ zu denken ist. Dieser Fall ist der bisher vorwiegend untersuchte eines normalen gut leitenden Metalles.

Haben wir aber — um das Wesentliche weiter an dem einfachsten linearen Modell zu erläutern,

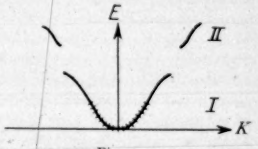


Fig. 3.

obwohl, wie wir später sehen werden, im dreidimensionalen Fall die Verhältnisse viel verwickelter werden —, zwei Elektronen pro Atom, und füllen wir, wie wir das bei hinreichend tiefen Temperaturen tun müssen, mit ihnen die erste Zone auf, so wird diese gerade besetzt. Dieser Zustand, der vollkommen dem einer „abgeschlossenen Schale" in der Theorie des Atombaues entspricht und in ihn adiabatisch übergeht, wenn man die Bindung der Elektronen an die Ionen sich stärker und stärker werdend vorstellt, ist natürlich insgesamt stromlos. Um hier einen, wenn auch noch so kleinen, Strom zu erhalten, müßte man erst Elektronen von der Zone I in die Zone II (Fig. 4) bringen und dabei pro Elektron

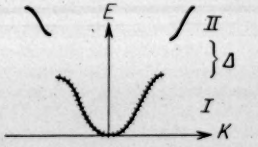


Fig. 4.

die endliche und im allgemeinen sogar sehr beträchtliche Energie Δ zwischen den beiden aufwenden.

Natürlich werden normale elektrische Felder niemals zu solchen „Anregungsprozessen" Anlaß geben und daher keinen Strom im Kristall hervorrufen können. Wir sehen daher in diesem Fall mit großer Energiedifferenz Δ das charakteristische Beispiel eines guten Isolators.

Allerdings können andere Umstände dennoch auch in diesem Falle Elektronenleitfähigkeit bewirken. Einmal kann durch einfallendes Licht den Elektronen Energie zugeführt und so die Energiedifferenz Δ lichtelektrisch überwunden werden. Dann aber ist es auch, wenn Δ nicht zu groß ist, unter Umständen schon bei normalen Temperaturen möglich, daß im thermischen

Gleichgewicht eine beträchtliche Anzahl von Elektronen sich in der Zone II befindet und dort, ähnlich wie in einem gewöhnlichen Metall eine, wenn auch im allgemeinen kleine, Leitfähigkeit verursachet. Wir werden auf diese beiden Möglichkeiten, die der lichtelektrischen Leitfähigkeit bzw. den Halbleitern entsprechen, später zu sprechen kommen.

Vorher wollen wir zunächst kurz auf die Zusätze eingehen, die zu dem bisher Gesagten im dreidimensionalen Fall zu machen sind. Auch hier äußert sich die Periodizität des Gitters hauptsächlich darin, daß der dreidimensionale Raum der „Ausbreitungsvektoren" k, von denen jeder einen stationären Zustand charakterisiert, nach ihrer Energie in „Zonen" eingeteilt werden kann, die durch endliche Energiesprünge voneinander getrennt sind. Abgesehen von dem einfachsten, z. B. bei den Alkalien auftretendem Fall, daß sämtliche Valenzelektronen sich in einem s-Zustand befinden, tritt nun eine Komplikation dadurch auf, daß z. B. ein p-Zustand des isolierten Atoms dreifach entartet ist, so daß bei sehr starker Bindung sich mehrere Zonen energetisch überdecken können. Dieses Überdecken bleibt dann teilweise auch noch bei schwächerer Bindung übrig und die Frage nach dem Leitungscharakter, d. h., ob im Zustand niedrigster Energie die Leitungselektronen gewisse Zonen ganz auffüllen, oder nicht, kann nicht mehr durch eine so einfache Abzählung, wie im eindimensionalen Fall entschieden werden, sondern bedarf einer exakteren quantitativen Diskussion.

Neuerdings ist darauf hingewiesen worden, daß man eine direkte Bestätigung des hier diskutierten Termschemas der Metalle erhalten kann aus dem Verhalten der Metalle hinsichtlich der Emission und Absorption von Röntgenstrahlen. Was zunächst die erstere betrifft[1]), so kann man diejenigen Prozesse betrachten, bei denen ein Elektron aus einem, den optischen Niveaus bei Atomen entsprechendem „leitenden" Zustand etwa in einen freigewordenen Platz der K-Schale eines Atoms übergeht unter Aussendung eines Röntgenlichtquants. Da die spontane Übergangswahrscheinlichkeit nicht stark von seiner Energie im oberen Zustand abhängt, im übrigen diese Abhängigkeit noch leicht rechnerisch verfolgt werden kann, gibt der Intensitätsverlauf des emittierten Röntgenlichtes mit seiner Frequenz direkt ein Maß für die Zahl der stationären Zustände in einem bestimmten Energieintervall. Diese hängt natürlich, wie wir oben gesehen haben, sehr stark von der Bindungsstärke der Elektronen an die Ionen ab, und der Vergleich mit der Erfahrung zeigt tatsächlich eine sehr befriedigende qualitative und quantitative Übereinstimmung, wenn man zur Abschätzung der Wirkung der Nachbarionen die bekannten Atomradien und Gitterkonstanten einsetzt. — Eine schöne Bestätigung der nach der Theorie auftretenden „Zonen" im Termschema ergibt sich nach Kronig[1]) aus der sog. „Feinstruktur" in den Röntgenabsorptionsspektren. Es ist beobachtet, daß von einer Röntgenabsorptionskante aus nach der kurzwelligen Seite noch bis zu relativ hohen Frequenzen, die einer Energie der Lichtquanten von etwa 100 Volt entsprechen, abwechselnd Minima und Maxima des Absorptionskoeffizienten auftreten. Hält man sich nun vor Augen, daß, wenn man einem Elektron etwa der K-Schale ein immer größer werdendes Energiequant übermittelt, man abwechselnd in erlaubte oder verbotene Zustände gerät, je nachdem ob man sich nach der Anregung in einer der oben besprochenen Zonen befindet, oder zwischen solchen, so erhält man unmittelbar ein Verständnis für die Erscheinung der beobachteten Feinstruktur. Auch die Tatsache, daß mit steigender Temperatur die Feinstruktur immer mehr verschwimmt, wird verständlich, wenn man bedenkt, daß durch die Temperaturbewegung der Ionen die Begrenzung der Zonen in wachsendem Maße unscharf wird.

Wir wollen nun zusehen, was die hier entwickelten Vorstellungen uns über das lichtelektrische Verhalten der Metalle lehren. Für die Erklärung des Photoeffektes an Metallen ist die Bindung der Elektronen an das Metallgitter von entscheidender Bedeutung. Bekanntlich tritt nämlich an einem vollkommen freien Elektron überhaupt kein Photoeffekt auf, sondern nur Comptoneffekt, da sich sonst die Energie-Impulsbilanz nicht befriedigen läßt. Wentzel[2]) glaubte allerdings, auch an ganz freien Elektronen einen Photoeffekt erklären zu können, indem er die Wirkung des Lichtes im Metallinnern in Form einer exponentiell gedämpften Welle ansetzte. Indessen ist zu bedenken, daß das exponentielle Abklingen der Lichtwelle im Innern selbst auf Absorption, d. h. in der Hauptsache auf Photoeffekt beruht, so daß ein derartiger phänomenologischer Ansatz nicht unbedenklich erscheint. Es scheint auch, daß das rasche Abklingen des Photoeffektes, wie es die Wentzelsche Theorie fordert, wenn man zu Schichtdicken von nur wenigen Lichtwellenlängen übergeht, nicht im Einklang mit der Erfahrung steht.

Aber auch die ursprünglich einfallende ungedämpfte Lichtwelle kann einen lichtelektrischen Prozeß im Metall auslösen, sobald man an die

1) W. V. Houston, Phys. Rev. im Erscheinen.

1) R. de L. Kronig, Zeitschr. f. Phys. 70, 317, 1931.

2) G. Wentzel, Sommerfeld-Festschrift, S. 79.

Bindung der Elektronen denkt, d. h. daran, daß das vom Metallgitter erzeugte Potential nicht konstant ist[1]). Einmal tritt am Rand des Kristalls ein charakteristischer Potentialsprung gegen den Außenraum auf, der normalerweise die Elektronen am Austritt aus dem Metall verhindert. Über seine Höhe kann man aus anderen Erscheinungen Aufschluß gewinnen: Aus der Temperaturabhängigkeit der glühelektrischen Elektronenemission, bei der die Energiedifferenz zwischen der Maximalenergie der Leitungselektronen und

Fig. 5.

dem Potential des Außenraumes thermisch überwunden wird, aus dem Brechungsindex der Elektronenwellen im Metallinneren, wie er sich bei den Beugungsversuchen an Metalloberflächen zeigt und schließlich durch den Verlauf der erzwungenen Elektronenemission durch Anlegen starker äußerer elektrischer Felder. Bei der letzteren Erscheinung[2]) handelt es sich um eine Veränderung des Potentials in der Weise (vgl. Fig. 5), daß nach Überwindung eines gewissen Potentialberges die Elektronen im Außenraum wieder potentielle Energie gewinnen. Die Wellenmechanik lehrt, daß der Übertritt der Elektronen nach außen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit stets möglich ist, selbst wenn die Energie des ursprünglichen stationären Zustandes eines Elektrons kleiner ist, als die Maximalerhebung des Potentialberges, und daß die Übergangswahrscheinlichkeit exponentiell von der Feldstärke abhängt, wie dies auch die Experimente ergeben. Die Größe des durch Feldemission erzeugten Austrittsstromes hängt allerdings nicht allein von der Höhe des Potentialberges an der Grenzfläche, sondern auch noch von seinem besonderen Verlauf ab; in der Tat zeigt sich auch, daß je nach der Behandlung der Oberfläche des Metalls und der durch sie erzeugten Oberflächenschichten die Größe des Effekts noch weitgehend verändert werden kann.

Um nun auf den durch das Austrittspotential bedingten Photoeffekt zurückzukommen, so ist es klar, daß er nur an der Oberfläche des Metalls auftreten kann, genauer gesagt nur dort, wo die Eigenfunktionen der Elektronen nicht mehr den früher besprochenen wellenförmigen Charakter haben, sondern exponentiell nach außen abklingen. Seine langwellige Grenze ist durch die selbe Energie gegeben, die auch für die Glühelektronenemission charakteristisch ist, nämlich die Energiedifferenz der Maximalenergie der Leitungselektronen und des Potentials im Außenraum. Die Rechnung zeigt, daß der Photostrom mit wachsender Frequenz des einfallenden Lichtes nicht monoton wächst, sondern nach Erreichung eines Maximalwertes wieder abnimmt, wie dies auch beobachtet ist. Interessant ist, daß für den hier besprochenen Effekt nur die Komponente des elektrischen Vektors des Lichtes senkrecht zur Oberfläche von Einfluß ist, so daß senkrecht auf eine vollkommen ebene Metalloberfläche fallendes Licht keinen Photoeffekt dieser Art bewirken könnte. Allerdings werden doch stets die Rauhigkeiten noch einen gewissen Beitrag liefern, wie überhaupt auch für diesen Effekt der Einfluß der Oberflächenschichten von großer, wenn auch nicht leicht zu verfolgender Bedeutung ist.

Neben dem bisher besprochenen, lediglich durch die Oberfläche bedingten Photoeffekt gibt es aber noch einen innern Photoeffekt, der von den früher diskutierten Potentialschwankungen im Innern des Metalls durch die Wirkung der Gitterionen herrührt und der sich als ein Volumeffekt äußert. Seine langwellige Grenze liegt im allgemeinen wesentlich höher, als die des Oberflächeneffektes. Nimmt man nämlich an, wie man es immer darf, daß die Lichtwellenlänge sehr groß gegen die mittlere Wellenlänge der Leitungselektronen ist, so sieht man leicht, daß unter der Wirkung des Lichtes nur solche Übergangsprozesse eintreten können, bei denen ein Elektron etwa aus der Zone I (Fig. 3) in einen Zustand der Zone II springt, und zwar in einen solchen, daß sich die Ausbreitungsvektoren der beiden Zustände gerade um ein ganzes Vielfaches der reziproken Gitterkonstanten unterscheiden; dabei genügt es für die Veranschaulichung des Wesentlichen wieder, sich den eindimensionalen Fall vor Augen zu halten.

Dieser beim innern Photoeffekt notwendige Übergang einzelner Elektronen aus der energetisch niedrigsten Zone in eine höhere ist nun für die lichtelektrische Leitung von großer Bedeutung. Wir haben früher gesehen, daß offenbar für einen guten Isolator die volle Besetzung einer Zone notwendig ist, und daß, solange dies der Fall ist, kein Elektronenstrom in ihm fließen kann. Die lichtelektrische Anregung ermöglicht nun einen solchen in doppelter Weise. Einmal können die, wenn auch nur wenigen Elektronen, die lichtelektrisch angeregt sind, wie in einem gewöhnlichen Metall zur Leitfähigkeit beitragen, solange sie sich in der oberen Zone befinden und

1) H. Fröhlich, Ann. d. Phys. **7**, 103, 1930; I. Tamm u. S. Schubin, Zeitschr. f. Phys. **68**, 97, 1931.
2) Vgl. z. B. L. Nordheim, Physik. Zeitschr. **30**, 177, 1929.

ihre Energie noch nicht in Form von Strahlung oder Wärme abgegeben haben. Dann aber weist auch die ursprünglich vollbesetzte unterste Zone durch die lichtelektrische Anregung einzelner Elektronen „Löcher" auf. Dadurch wird den noch übrig bleibenden sehr zahlreichen Elektronen der untersten Zone die Möglichkeit geboten, sich nunmehr in einer solchen Art auf die zur Verfügung stehenden Zustände zu verteilen, daß nun insgesamt doch ein Strom resultiert. Man sieht sofort, daß der Beitrag zur Leitfähigkeit der Elektronen in der oberen Zone und der „Löcher" in der unteren Zone von derselben Größenordnung sind. Die letzteren werden nur insofern weniger beitragen, als bei kleinerer Totalenergie der Einfluß der Bindung größer und daher die Beweglichkeit der Elektronen kleiner ist.

Für die Halbleiter, auf die wir hier noch eingehen wollen, ist es charakteristisch, daß sie erstens eine sehr viel kleinere Leitfähigkeit zeigen, wie die normalen Metalle, und zweitens, daß diese Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur nicht ab- sondern im Gegenteil sehr stark zunimmt, und zwar im wesentlichen in Form eines Gesetzes

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{q}{kT}}.$$

Wir haben bereits früher gesagt, daß die neuere Theorie viel eher geneigt ist, die Halbleiter den Isolatoren an die Seite zu stellen, als den gewöhnlichen Elektronenleitern und zwischen ihnen insofern eigentlich keinen prinzipiellen Unterschied sieht, als, wenn alle Elektronen sich in den energetisch tiefsten Zuständen befinden, eine oder mehrerer Zonen gerade voll besetzt sind, so daß zur Erzeugung eines Stromes eine endliche Energie den Elektronen zugeführt werden muß[1]).

Da diese Anregungsenergien bei einem normalen Isolator von der Größenordnung einiger Volt sind, ist es begreiflich, daß die bei nicht allzu hohen Temperaturen zur Verfügung stehende thermische Energie im allgemeinen nicht ausreicht, um eine beobachtbare Leitfähigkeit zu bewirken, und daß schon besondere Verhältnisse vorliegen müssen, um einem Kristall schon bei Zimmertemperatur Halbleitercharakter zu geben. Nun legen tatsächlich die Untersuchungen an den bisher bekannten Halbleitern die Vermutung nahe, daß es nicht eigentlich die den Kristall hauptsächlich bildenden Atome oder Moleküle sind, die thermisch Elektronen zur Leitfähigkeit liefern, sondern vielmehr nur verhältnismäßig wenige Störungsstellen oder eingelagerte Fremdatome. So sind es z. B. bei dem halbleitenden Kupferoxydul Cu_2O wahrscheinlich eingelagerte Sauerstoffmoleküle oder -atome, die diese Substanz zum Halbleiter machen. Einmal läßt sich nämlich je nach dem Sauerstoffzusatz die Leitfähigkeit noch außerordentlich stark verändern, dann aber ist auch die aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zum Ausdruck kommende Anregungsenergie sehr viel kleiner, als die der langwelligen Grenze des Photoeffektes entsprechende Anregungsenergie, die offenbar den in der Überzahl vorhandenen Cu_2O-Molekülen zuzuschreiben ist.

Prinzipiell ändert der durch die Experimente nahegelegte Umstand, daß die Halbleitfähigkeit auf der Anwesenheit von Störungsstellen beruht, nichts an den bisher entwickelten Vorstellungen. Man hat sich nur vorzustellen, daß die Energieniveaus der untersten Zone nicht sämtlich dicht beieinander liegen, wie wir es früher annehmen,

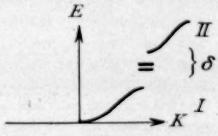


Fig. 6.

sondern daß je nach der Zahl der Störungsstelle einige Niveaus merklich höher liegen und so nahe an die Zone II reichen, daß von ihnen aus schon bei Zimmertemperatur eine beträchtliche thermische Anregungswahrscheinlichkeit besteht (vgl. Fig. 6).

Da es sich um eine thermische Überwindung der Energiedifferenz δ (Fig. 6) handelt, hängt die Zahl der angeregten, d. h. der Leitungselektronen, exponentiell von der Temperatur ab, wodurch das exponentielle Anwachsen der Halbleiterleitfähigkeit mit der Temperatur ohne weiteres verständlich wird. Interessant aber ist es, daß, wie die Rechnung zeigt, die Leitfähigkeit gegeben ist durch

$$\sigma = \sigma_0(T)\, e^{-\frac{\delta}{2kT}}.$$

($\sigma_0(T)$ hängt noch in Form einer einfachen Potenz von der Temperatur ab), d. h., daß im Exponenten nicht, wie man zunächst vermuten würde, einfach die Anregungsenergie δ steht, sondern nur ihre Hälfte. Es liegt dies wesentlich am Ausschließungsprinzip, das eine teilweise Besetzung der oberen Zustände wahrscheinlicher macht, als eine völlige Besetzung der unteren und dadurch die thermische Anregung statistisch erleichtert. Dagegen sollte natürlich die langwellige Grenze der diesen Prozessen entsprechenden lichtelektrischen Effektes bei der Energie δ liegen. Es scheint, daß tatsächlich solche lichtelektrischen Prozesse bei der doppelten scheinbaren thermischen Anregungsenergie beobachtet sind.

1) A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. im Erscheinen.

M. Le Blanc und H. Sachse, Die Elektronenleitfähigkeit von festen Oxyden verschiedener Valenzstufen[1]. (Vorgetragen von H. Sachse.)

Die Angaben der Literatur über die Elektronenleitfähigkeit fester anorganischer Verbindungen sind meist recht spärlich und, soweit sie vorhanden sind, oft einander widersprechend. Dieser Mangel wird um so fühlbarer, je mehr man sich mit den Fragen der chemischen Bindung im festen Zustand und mit Valenzfragen beschäftigt, denn Zusammenhänge zwischen der Art der chemischen Bindung und der Elektronenleitfähigkeit sind unverkennbar. Bisher hat man das Interesse vorwiegend dem Auftreten elektrolytischer Leitung zugewandt, um es als Kriterium für das Vorhandensein polarer Bindungen bzw. von Ionengittern zu verwenden. Hierfür liegt auch bereits ein umfangreiches Erfahrungsmaterial in den Arbeiten von Tubandt und seinen Schülern, von Biltz und Klemm und von v. Hevesy und anderen vor.

Uns interessiert im Gegensatz dazu vorwiegend die Elektronenleitfähigkeit und wir begnügen uns, die etwa daneben auftretende elektrolytische Leitung als solche zu kennzeichnen.

Abgesehen davon, daß über die Frage, ob reine Elektronenleitung oder gemischte Leitung vorliegt, auch bei einfachen chemischen Verbindungen Unklarheiten bestehen, wie z. B. beim PbO, das reine Elektronenleitung haben soll, tatsächlich aber ein gemischter Leiter ist, wird ein Teil der Literaturangaben dadurch wertlos, daß sie sich nicht auf definierte chemische Stoffe beziehen. So findet man Angaben über die Leitfähigkeit von U_3O_8 bei 1200° oder von Ni_2O_3 bei 1000°, obwohl diese Stoffe bei den angegebenen Versuchsbedingungen gar nicht existieren. Aber auch dann, wenn wohldefinierte Verbindungen untersucht worden sind, kann ein Vergleich der gefundenen Leitfähigkeiten recht schief ausfallen, falls die Darstellungstemperaturen der Stoffe sehr weit auseinander liegen. Da meistens nicht Kristalle, sondern polykristalline Aggregate untersucht worden sind, spielt der Dispersitätsgrad für die zu beobachtende Leitfähigkeit eine erhebliche Rolle. Dieser drückt sich in der Größe der Mikrokristalle aus und ist weitgehend abhängig von dem Glühgrad, d. h. der Dauer und der Höhe der angewandten Erhitzung. Die dadurch bedingten Leitfähigkeitsunterschiede können mehrere Zehnerpotenzen ausmachen.

Vor einigen Jahren haben Friederich und Meyer die Leitfähigkeit der Cuprohaloide, sowie auch einer Anzahl von Oxyden, Nitriden und Karbiden untersucht und daran Betrachtungen über das Auftreten von elektrolytischer bzw. Elektronenleitfähigkeit in chemischen Verbindungen geknüpft. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß Elektronenleitfähigkeit vor allem dann auftritt, wenn freie Wertigkeiten vorhanden sind, wie bei *TiN*, *VN*, *VC*.

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, zuerst die Oxyde, weiterhin auch die Haloide und Sulfide auf ihre Elektronenleitfähigkeit zu untersuchen und insbesondere die verschiedenen Oxyde eines Elements unter geeigneten Bedingungen untereinander zu vergleichen. In den 3 Beiträgen (l. c.), die wir bisher zu dieser Frage geliefert haben, sind einige für dieses Problem besonders wichtige Stellen des periodischen Systems untersucht worden. An ihnen stehen die Elemente *Mn*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *In* und *Uran*, die in folgenden Verbindungen auftreten können:

Mangan als MnO, Mn_3O_4, MnO_2 und Mn_2O_7;
Kobalt als CoO, Co_3O_4 und $Co_3O_4 + xO$;
Nickel als NiO und $NiO + xO$ $(x < 0{,}1)$;
Kupfer als Cu_2O und CuO;
Indium als InO (?) und In_2O_3;
Uran als UO_2, U_3O_8 und UO_3.

Wir haben diese Oxyde stets als gepreßte Pulver untersucht, weil wir Wert darauf legten, die spezifischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Valenzstufen eines Elements dadurch zu erkennen, daß wir sie isotherm ineinander überführten, soweit dies chemisch möglich war. Die Reaktionstemperaturen wurden stets so gewählt, daß zeitliche Änderungen der Leitfähigkeit durch Kornvergütung und Sammelkristallisation nicht bemerkbar waren. Daß diese Vorgänge tatsächlich ausgeschlossen waren, äußerte sich darin, daß bei mehrfacher Umkehrung der chemischen Umwandlung immer wieder die gleichen Leitfähigkeitswerte für die einzelnen Oxydationsstufen erhalten wurden. Um Gasbeladungseffekte möglichst auszuschließen, wurden die Endwerte einer Umwandlung stets im Vakuum gemessen. Die so gefundenen Leitfähigkeiten weichen von den an kompaktem Material bzw. an Einkristallen zu findenden sicherlich erheblich ab. Man kann auch infolge der verschiedenen Darstellungsbedingungen nicht erwarten, daß die Leitfähigkeiten analoger Oxyde verschiedenen Elementen, wie *NiO* und *CoO* in ihrem absoluten Betrage miteinander vergleichbar sind. Tatsächlich wurden bei nahezu gleicher Korngröße und Packungsdichte der

[1] Vgl. auch Le Blanc und Sachse, Ber. d. Sächs. Akad. d. Wiss., Math.-Phys. Kl. **82**, 133 und 153, 1930; Ann. d. Phys. **11**, 727, 1931.

Tabelle I.
Spezifische Leitfähigkeiten bei 20° in rez. Ohm.

Ordnungszahl des Elements				
25	Mn_2O_7: nicht meßbar	MnO_2: 10^{-2}		MnO: 10^{-3}
27	$Co_3O_4 + 0{,}02\,O$: 10^{-4}			CoO: 10^{-8}
28		$NiO + 0{,}05\,O$: 10^{-3}		NiO: 10^{-8}
29		CuO: 10^{-3}		Cu_2O: 10^{-8}
49		In_4O_3: 10^{-5}	(?)	InO: 10^{-1}
92	UO_3: nicht meßbar	U_3O_8: 10^{-7}		UO_2: 10^{-4}

Pulver für die Monoxyde annähernd gleiche Leitfähigkeiten gefunden. Außerdem hat die Erfahrung gezeigt, daß in manchen Fällen die gefundenen Leitfähigkeiten der gepreßten Pulver in gleichem Maße von den bisher bekannten Leitfähigkeiten massiver Oxydproben abweichen (etwa $2^1/_2$ Zehnerpotenzen bei MnO_2 und Cu_2O).

Abgesehen davon, daß manche dieser Stoffe sich nur schwer als Makrokristalle darstellen lassen, mußte auch aus anderen Gründen vorderhand darauf verzichtet werden, kompaktes Material zu untersuchen. Zunächst kam es erst einmal auf die Klarstellung der Beziehungen zwischen den Elektronenleitfähigkeiten der verschiedenen Valenzstufen an, weniger auf die Absolutwerte. Immerhin haben wir beim Kupferoxydul auch Versuche an kompaktem Material, den jetzt so gebräuchlichen Pfundschen Schichten, gemacht und sind dabei, dasselbe auch beim Kupfer- und Nickeloxyd zu tun. Die an diesem kompakten Material bisher gemachten Beobachtungen ändern nichts an den Schlüssen, die aus den Versuchen mit gepreßtem Pulver gezogen werden können.

Von den obengenannten Verbindungen haben die geringste Elektronenleitfähigkeit folgende Valenzstufen:

Mn^{II}, Mn^{VII}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{I}, In^{III}, U^{VI}.

Es haben demnach sowohl die höchsten wie die niedrigsten Oxyde die geringere Elektronenleitfähigkeit (siehe Tabelle I).

Betrachtet man die Stellung der erwähnten Elemente im periodischen System, so sind folgende Tatsachen erkennbar: Es tritt starke Elektronenleitfähigkeit in Oxyden dann auf, wenn entweder ein Teil der Valenzelektronen chemisch unbeansprucht bleibt oder wenn durch chemische Bindung von aktivem (über die Normalvalenzstufe vorhandenem) Sauerstoff weitere Elektronen einer inneren Gruppe beansprucht werden. Der erste Fall liegt beim Indium und beim Uran vor, der zweite bei den Elementen *Mn*, *Co*, *Ni* und *Cu* bzw. ihren Homologen. Erst wenn alle Elektronen der inneren Gruppe zu chemischer Bindung beansprucht werden, verschwindet die starke Elektronenleitfähigkeit wieder (Mn_2O_7). Es liegt dann wiederum eine gesättigte Verbindung vor, wie auch beim MnO. Als gesättigte Verbindungen definieren wir solche, in denen die chemisch nicht beanspruchten Elektronen wenigstens einigermaßen stabile Anordnungen bilden.

Die auf diese Weise gewonnenen Gesichtspunkte sind nun weiterhin an anderen Elementen auf ihre Brauchbarkeit untersucht worden. Dabei haben sich bisher keine Widersprüche ergeben.

Von der Untersuchung der Elemente der Hauptgruppen mit edelgasähnlichen Ionen haben wir abgesehen, da deren Leitfähigkeiten bereits z. T. bekannt sind, wie die der Suboxyde von *Ti*, *Zr*, *Nb* und *Mo*.

Von Elementen der Nebengruppen wurden das Gallium und das Germanium untersucht. Die normalen Oxyde sind hier das Ga_2O_3 und das GeO_2. Durch Reduktion mit Wasserstoff entstehen Suboxyde (GaO[?] und GeO), die wesentlich besser leiten. Ob die Zusammensetzung genau der Formel GaO entspricht, ist nicht sicher.

Tabelle II.
Spezifische Leitfähigkeiten bei 20°, wenn nicht anders angegeben.

Ordnungszahl	Element			
31	Gallium	[500°]: Ga_2O_3: 10^{-8}	(?)	GaO: 10^{-4}
32	Germanium	[300°]: GeO_2: 10^{-8}		GeO: 10^{-3}
44	Ruthenium	RuO_4: nicht meßbar		RuO_2: 10^{-5}
46	Palladium	$PdO + xO$: $10^{-1}/_x$		PdO: 10^{-1}
47	Silber	Ag_2Ox ($x \approx 2$): 10^{-1}		Ag_2O: 10^{-8}
50	Zinn	SnO_2: 10^{-8}		SnO: 10^{-4}
75	Rhenium	Re_2O_7: nicht meßbar		ReO_2: 10^{-2}
76	Osmium	OsO_4: nicht meßbar		OsO_2: (?)
79	Gold	Au_2O_3: 10^{-4}		Au_2O: $< 10^{-7}$
81	Thallium	Tl_2O_3: 10^{1}		Tl_2O: 10^{-6}
82	Blei	PbO_2: 10^{3}		PbO: 10^{-8}

Dem Cu_2O analog sollte das Ag_2O das normale Oxyd des Silbers sein und geringe Elektronenleitfähigkeit besitzen. Diese beträgt tatsächlich nur 10^{-8} rez. Ohm. Die höheren Oxyde des Silbers, deren Struktur noch nicht sicher ermittelt ist, zeigen sehr starke Elektronenleitfähigkeit. Ihr Sauerstoffgehalt entspricht etwa der Stufe des zweiwertigen Silbers. Durch Sauerstoffentzug war es auch hier möglich, isotherm zu einem Produkt von der geringen Leitfähigkeit des Ag_2O zu kommen. Das Auftreten von zweiwertigem Silber war bisher von chemischer Seite heftig umstritten. Durch die Feststellung der starken Elektronenleitfähigkeit der sauerstoffreicheren Oxyde des Silbers dürfte, in Analogie zu den Kupferverbindungen, ein physikalischer Beweis für die Höherwertigkeit des Silbers erbracht sein. Dem Silber analog scheint sich auch das Gold zu verhalten. Die Leitfähigkeit des Au_2O_3 beträgt $3 \cdot 10^{-4}$ rez. Ohm. Durch Sauerstoffabgabe fällt die Leitfähigkeit auf 10^{-7} ohne daß man mit Sicherheit sagen kann, ob der Endwert bereits erreicht ist. Die Zusammensetzung dieses Produkts ist noch nicht untersucht, sie dürfte aber noch über der des Au_2O liegen.

Das dem Gold folgende Element Hg tritt in 2 Oxyden auf, dem schlechtleitenden HgO (Hg^{II}) und dem vermutlich gutleitenden, bei Zimmertemperatur äußerst instabilen, Hg_2O. Bei den nächsten Elementen Thallium und Blei schien eine Anomalie vorzuliegen. Schlechtleitend sind hier das Tl_2O und das PbO, demnach die Oxyde, in den nicht alle Valenzelektronen chemisch beansprucht sind. Diese Diskrepanz klärt sich insofern auf, als für diese Stelle des periodischen Systems auch aus anderen Gründen eine ausgezeichnete Stabilität für die Kombination von $18 + 2$ Elektronen vermutet wird. In diesem Falle würde dann die chemische Beanspruchung des einen Elektrons (beim TlO) bzw. der ersten zwei (beim PbO) zu einer gesättigten Verbindung führen (im Sinne der obigen Definition). Die Beanspruchung weiterer Elektronen für chemische Bindung (im Falle des Tl_2O_3 und PbO_2) würde analog sein derjenigen, die bei den gut leitenden höheren Oxyden von Ni, Mn und Co auftritt und zur Störung einer stabilen Konfiguration führt. Die Oxyde Tl_2O_3 und PbO_2 sind in der Tat sehr gute Elektronenleiter. Auch bei dem nachfolgenden Wismut besitzt das niedere Oxyd Bi_2O_3, bei dem die chemisch nicht beanspruchten Elektronen eine $(18 + 2)$-Gruppe bilden, die kleinere Leitfähigkeit.

Von besonderem Interesse ist noch die Untersuchung der Homologen von Fe, Co und Ni, der Elemente der Palladium- und der Platingruppe. Als gesicherte chemische Verbindungen gelten hier folgende Oxyde, von denen ein Teil bereits in Tabelle II erwähnt ist:

Tabelle III.

44 Ruthenium	RuO_4	RuO_2
45 Rhodium	Rh_2O_3	RhO
46 Palladium	$PdO + xO\ (x < 1)$	PdO
76 Osmium	OsO_4	OsO_2
77 Iridium		IrO_2
78 Platin	PtO_3	PtO_2

Von diesen Oxyden zeigen keine nachweisbare oder nur geringe Elektronenleitfähigkeit die beiden Tetroxyde RuO_4 und OsO_4. Für das Ru-Dioxyd wurde eine ziemlich gute Leitfähigkeit gefunden: 10^{-5} bei 20^0, bei 400^0: $4 \cdot 10^{-3}$. Die Messung des OsO_2 war bisher nicht möglich, weil es bei dem Versuch, es darzustellen, bereits mehrfach explodierte. In Analogie zu dem ReO_2, das dem vorausgehenden Element Rhenium zugehört, darf man wohl auch hier gute Leitfähigkeit erwarten. Das Rhenium, das hier noch besprochen werde, verhält sich vollkommen wie das Mangan, entsprechend seiner homologen Stellung. Das normale Oxyd ist das Re_2O_7, das keine nachweisbare Elektronenleitfähigkeit zeigt. Das ReO_2 hingegen verhält sich ganz wie MnO_2, leitet also gut. Ein dem MnO entsprechendes ReO ist bisher nicht bekannt.

Beim Rhodium beträgt die Leitfähigkeit des Oxyds Rh_2O_3: 10^{-1}, man kann nicht sagen, ob dieses Oxyd als ungesättigt oder gesättigt zu werten ist. Eine ähnliche Unsicherheit besteht beim Palladium. Palladiummonoxyd besitzt gute Leitfähigkeit, noch besser leitet aber das sauerstoffreichere Oxyd. Das IrO_2 leitet so gut wie Braunstein (0,1 rez. Ohm). In diesem Falle, wie auch bei den Platinoxyden, die wir ebenfalls in Untersuchung genommen haben, ist vorderhand in der Beurteilung der Ergebnisse Vorsicht am Platze, weil durch Spuren organischer Substanz leicht Reduktion von Oxyd zu Metall auftreten kann, was natürlich außerordentlich hohe Leitfähigkeit vortäuschen würde.

In zwei Fällen, nämlich beim Fe und beim Cr liegen die Verhältnisse insofern etwas komplizierter, als intermediäre Oxyde wie Fe_3O_4 und Cr_5O_9 eine besonders große Leitfähigkeit besitzen gegenüber den einfachen Valenzstufen Fe^{II} und Fe^{III} bzw. Cr^{III} und Cr^{VI}. Ferner besteht die Möglichkeit, daß ein Oxyd, in dem eine bestimmte Valenzbetätigung vorliegt, in zwei verschieden leitenden Formen auftritt, die sich auch durch den Gitterbau unterscheiden. Ein solcher Fall liegt bei den Bleioxyden vor. Über die Untersuchung solcher Sonderfälle soll später noch berichtet werden.

E. Perucca (Turin), Neue Resultate über Sperrschicht-Photozellen.

Die wichtigsten Resultate, welche ich und meine Mitarbeiter gefunden haben, sind die folgenden:

1. Im Gebiete von den reversiblen Veränderungen der Kuprox-Eigenschaften mit der Temperatur, sind die photoelektromotorische Kraft e_∞ und der Widerstand $r_0 = \lim_{e=0} \frac{e}{i}$ der Zelle durch die einfache Beziehung

$$e_\infty = K \cdot r_0^2$$

verbunden.

2. Die photoelektromotorische Kraft e_∞ der Sperrschicht-Photozellen erreicht mit zunehmenden Beleuchtungen l einen asymptotischen Grenzwert.

3. Die Auslegung von Auwers und Kerschbaum kann nicht als ganz befriedigend betrachtet werden. Man hat eine neue Erklärung der Erscheinungen gebildet, welche die Sperrschichtphotoelektrizität einfach auf den Hallwachseffekt zurückführt, und welche sich in einem besseren Einklang mit den Erfahrungsergebnissen befindet.

4. Es scheint, daß das Vorhandensein eines Stoffes mit innerem photoelektrischen Effekt eine Grundwirkung haben muß, welche sogar größer ist, als man bis heute vermutete.

In der Tat hat man reine metallische unvollkommene Kontakte zwischen fast ebenen Oberflächen, z. B. aus Platin und Gold, hergestellt, in denen eine Spannung von plus oder minus 0,002 Volt, Ströme im Verhältnis von ungefähr 2 zu 1 hervorrief.

Es gibt aber keine Spur von Sperrschichtphotostrom, auch nicht bei der Beleuchtung einer Halbwatt-Wolfram-Glühlampe von 2000 Kerzen, bei 40 cm Abstand.

5. Endlich habe ich auch eine mikrographische Untersuchung über die Kuprox machen lassen. Als bemerkenswertes Resultat ergeben diese Aufnahmen, daß jeder Kupferoxydulmonokristall sich durch die ganze Dicke der Oxydulschicht erstreckt. Die Orientierung der Kristalle ist aber nicht regelmäßig.

Keine aufeinanderfolgenden Schichten aus Kupferoxydul und Kupferoxyd befinden sich in unseren Kuproxen.

Die Idee von Pélabon, daß die gleichrichtende Wirkung auf diese verschiedenen Schichten zurückzuführen sei, erlangt durch diese Aufnahmen keine Stütze.

W. Kluge und E. Rupp[1]) (Berlin), Strukturanalyse von Photokathoden mittels Elektroneninterferenzen[2]). (Aus dem Forschungs-Institut der AEG, Berlin.)

Die spektrale photoelektrische Empfindlichkeitsverteilung der reinen Alkalimetalle kann man durch Einwirkung anderer Stoffe, die an sich photoelektrisch unwirksam sein können, in relativ weiten Grenzen verändern. Über die für jede angestrebte Einzelwirkung notwendige Menge des sensibilisierenden Stoffes ist man dabei an die Erfahrung gebunden. Von besonderem Interesse sind heute die dünnen Alkalimetallschichten auf Trägermetallen, insbesondere der Zusammenhang zwischen der Schichtdicke des Alkalimetalls auf einem Trägermetall mit der spektralen photoelektrischen Empfindlichkeit. Von diesen dünnen Schichten stehen wiederum die äußerst dünnen, vermutlich monoatomaren, Schichten im Vordergrund des Interesses.

Wir haben nun versucht, mit der Methode der Elektronenbeugung Aufschlüsse über die physikalisch-chemische Natur lichtelektrischer Oberflächen zu erhalten. Dazu werden mittelschnelle Elektronen an der Oberfläche unter festem Winkel reflektiert. Die Intensität der reflektierten Elektronen wird in Abhängigkeit von der Voltgeschwindigkeit der Primärelektronen gemessen. Die dabei auftretenden Interferenzmaxima gestatten dann Rückschlüsse auf die lichtempfindliche Oberfläche.

Wir beschränken uns zunächst auf die Mitteilung über die Beobachtungen an reinen Alkalimetallen, da diese die Grundlage für die Untersuchung zusammengesetzter lichtempfindlicher Oberflächen bilden werden. Es wurden an allen Alkalimetallen (*Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs*) Interferenzmaxima gefunden, die dem kubisch raumsymmetrischen Kristallgitter dieser Metalle zugeordnet werden können. Bei tiefen Temperaturen ($\sim -170^0$ C) treten die Maxima an gleicher Stelle auf, sind aber häufig stärker ausgeprägt und besitzen eine geringere Halbwertsbreite. Für jedes Alkalimetall wird eine Reihe mehr oder weniger intensiver Beugungsmaxima gefunden. Die Voltlage der gefundenen Maxima verschiebt sich dabei mit zunehmender Gitterkonstante des Metalls in Richtung langsamerer Elektronen. Parallel mit den Beugungsmessungen wurde die photoelektrische Empfindlichkeit der Oberflächen untersucht. Es wurde der weitgehenden Entgasung dieser Metalle entsprechend nur eine geringe absolute Ausbeute gemessen. Das schwache selektive Maximum des Kaliums

1) Vorgetragen von W. Kluge.
2) Die ausführliche Veröffentlichung erscheint später.

bei $\sim 0{,}07$ $m\mu$ bildet z. B. ein bekanntes Kriterium für eine gute Entgasung. Die relativen roten Grenzen sind stark in Richtung des blauen Spektralgebietes zurückgezogen. Die gemessene Austrittsarbeit der Photoelektronen für die reinen Alkalimetalle hat den gleichen Gang wie das aus den Beugungsmessungen bestimmbare innere Potential[1]).

Die angegebene Versuchsmethode läßt die Feststellung besonderer Eigenschaften von Photokathoden erwarten, die sich der ausschließlichen lichtelektrischen Beobachtung bisher entzogen haben.

1) Um dieses Ergebnis sicherzustellen, werden noch Versuche mit anderem Reflexionswinkel durchgeführt.

Paul Guillery (Erlangen), Leitfähigkeitsmessungen an Pulvern.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit von Halbleitern läßt sich vielfach deswegen nicht befriedigend ermitteln, weil die betreffenden chemischen Verbindungen nur als mikrokristallines Pulver erhältlich sind. Zuverlässige Messungen erfordern Einkristalle von mindestens einigen Millimeter Größe. Das bisher notgedrungen als Ersatz angewandte Verfahren, feinkörniges Material in Form gepreßter Pastillen zu untersuchen, hat den schwerwiegenden Nachteil, daß Siebwiderstände und Grenzschichten die Ergebnisse um Größenordnungen fälschen können. Diese Gefahr ist um so größer, je härter das Material und je mehr es zur Bildung isolierender oder auch besser leitender Oberflächenschichten neigt. Man wird daher aus Messungen an Pulvern nur mit großer Vorsicht Schlüsse auf die wahren Materialeigenschaften ziehen können.

Von diesen genannten Fehlerquellen scheint ein Meßverfahren frei zu sein, das von Gudden angegeben ist. Das Verfahren ist von A. Völkl und dem Verfasser im Erlanger Institut ausgearbeitet und wird im einzelnen demnächst in den Annalen der Physik veröffentlicht werden.

Es beruht in folgendem: Ein homogenes Dielektrikum, in das ein halbleitendes Pulver in geringer Konzentration eingebettet ist, zeigt in Abhängigkeit von der Frequenz eines angelegten Wechselfeldes ein ausgesprochenes Dämpfungsmaximum; in diesem Dämpfungsgebiet nimmt mit Steigerung der Wechselfrequenz die scheinbare Dielektrizitätskonstante von einem großen zu einem kleinen Wert monoton ab. Aus der Wechselfrequenz des Dämpfungsmaximums und den wahren Dielektrizitätskonstanten des homogenen Dielektrikums und des Halbleiterpulvers läßt sich die wahre Leitfähigkeit des Pulvers einfach berechnen. Siebwiderstände und isolierende Oberflächenschichten haben keinen Einfluß.

Das Verfahren wurde bisher im Frequenzbereich $2 \cdot 10^4$—10^7 Hertz erprobt. Dies bedeutet an sich eine Beschränkung der zu ermittelnden Leitfähigkeiten auf den Bereich von 10^{-4} bis 10^{-7} Ω^{-1} cm^{-1}; tatsächlich lassen sich aber auch für wesentlich größere und kleinere Leitfähigkeiten Aussagen machen, da die Temperatur verändert werden kann und die Leitfähigkeiten der Halbleiter erfahrungsgemäß recht genau exponentiell von der Temperatur abhängen.

Wir konnten zeigen, daß für eine Reihe von Pulvern (bspw. Cu_2O; $AgCl$; $AgBr$; KNO_3) die aus Dämpfungsmessung berechneten Leitfähigkeiten und ihre Temperaturabhängigkeit mit den an Pastillen gemessenen befriedigend übereinstimmt. An anderen Stoffen hingegen zeigten sich ganz erhebliche Unterschiede. Beispielsweise zeigte ZnO (in der Knallgasflamme gesintert) gepreßt bei Zimmertemperatur eine Leitfähigkeit 10^{-5} Ω^{-1} cm^{-1}; ihre Spannungsabhängigkeit wies auf Grenzschichteinflüsse hin; in der Tat ergaben Dämpfungsmessungen eine Leitfähigkeit 10^{-2} Ω^{-1} cm^{-1}. SnO_2 ergab als gepreßte Pastille Leitfähigkeiten, die von 10^{-8} bei -80^0 auf 10^{-5} bei 50^0 wuchsen; die Dämpfungsmessungen zeigten im Gegensatz dazu, daß die wahre Leitfähigkeit der untersuchten Körner selbst bei -180^0 noch größer als 10^{-4} Ω^{-1} cm^{-1} war. CSi (nicht ganz rein, da nicht rein weiß) lieferte in der Pastille bei -180^0 eine Leitfähigkeit von 10^{-6} Ω^{-1} cm^{-1}; aus der Dämpfungsmessung folgte aber für diese Temperatur ein Wert $> 10^{-4}$ Ω^{-1} cm^{-1}. CuO als Pastille erreichte erst bei 0^0 C einen Leitfähigkeitswert von 10^{-4} Ω^{-1} cm^{-1}, während die Dämpfungsmessung schon bei -200^0 eine größere Leitfähigkeit erweist; Kristallitmessungen stehen hiermit im Einklang.

Übereinstimmend mit den Ergebnissen an Pastillen erwiesen sich bspw. Fe_2O_3 und TiO_2 auch bei der Dämpfungsmessung als Isolatoren; selbst bei 200^0 war ihre Leitfähigkeit noch kleiner als 10^{-8} Ω^{-1} cm^{-1}.

Die angegebenen Zahlenwerte der Leitfähigkeit dürfen keineswegs als Materialkonstanten gelten. Die Leitfähigkeit derartiger elektronischer Halbleiter ist nach der Auffassung von Gudden überwiegend, vielleicht ganz durch Störstellen bedingt und eine genaue Angabe hat daher wohl nur im Zusammenhang mit allen anderen Daten der Vorgeschichte ihren Wert. Unsere Messungen haben in dieser Hinsicht weiterhin wahrscheinlich gemacht, daß die wahre Leitfähigkeit sehr feiner Pulver von der Korngröße abhängig wird und daß selbst bei ein-

heitlicher Korngröße noch eine Streuung der Leitfähigkeitswerte um einen häufigsten Wert vorliegt; selbst bei langer Temperung scheinen noch Leitfähigkeiten, die um eine Zehnerpotenz größer oder kleiner als der häufigste Wert sind, im merklichen Betrage vertreten zu sein. Versuche, das beschriebene Meßverfahren auf die Untersuchung von Gemengen anzuwenden, wie sie im Phosphor, roten Selen, vielleicht auch im Tellur vorliegen, sind begonnen. Der wesentliche Inhalt der vorliegenden Mitteilung sollte der Hinweis darauf sein, daß ganz erhebliche Irrtümer entstehen können, wenn aus Messungen an gepreßten Pulvern auf die spezifische Leitfähigkeit der betreffenden chemischen Verbindung geschlossen wird.

Physikalisches Institut Erlangen, August 1931.

Karl Uller (Gießen), Zur Theorie der Wärmeleitung und der Diffusion.

Zusammenfassung: Das Wärmeflußpotential ist nicht die Temperatur selbst, sondern eine Funktion derselben. Das Diffussionspotential ist nicht die Konzentration selbst, sondern eine Funktion derselben. Den Beweis liefert eine wellenkinematische Untersuchung.

Es ist eine Erfahrungstatsache, daß Ungleichheit in einer Temperaturverteilung einen Wärmefluß $\mathfrak{W}$, also einen Energiefluß hervorruft. Eingedenk dessen, daß keine Wärmewirbel bekannt sind, hat man eine Theorie aufgebaut, in der der Wärmefluß proportional dem Temperaturgefälle, also

$$\mathfrak{W} = -\lambda \operatorname{grad} \Theta \qquad (1)$$

gesetzt wird, worin die Temperatur Θ in irgendeiner Skala gemessen gedacht ist. Der Proportionalitätsfaktor λ, die Leitfähigkeit genannt, charakterisiert das Mittel. Man hat sich bei dem Ansatz 1 von folgender Erwägung[1]) leiten lassen. „Die Temperaturunterschiede zwischen je zwei sehr nahen Punkten sind jedenfalls nur klein, und deshalb kann die Stärke der Strömung den kleinen Temperaturunterschieden einfach proportional gesetzt werden." Helmholtz hat aber auch den Ansatz erwogen

$$\mathfrak{W} = -\lambda_0 \operatorname{grad} f(\Theta) = -\{\lambda_0 f'(\Theta)\} \cdot \operatorname{grad} \Theta, \quad (1')$$

daran denkend, daß die Leitfähigkeit meistens von der Temperatur abhängig befunden wird, wenn man mit dem Ansatz 1 die Versuche auswertet. „Da aber auch irgendeine eindeutige Funktion der festgesetzten Temperatur als solche definiert werden könnte, so ist keine fundamentale Änderung der Gl. (1) durch die Verallgemeinerung (1') eingetreten." Diese Behauptung und ihre Folgerung können wir nur in logischem Sinne gelten lassen. Seitdem sich die molekulare Theorie der Wärme gefestigt und vertieft hat, ist uns Temperatur ein bestimmter physikalischer Begriff. Wir müssen es heute ablehnen, eine Funktion der mittleren kinetischen Energie der Molekularbewegung als Temperatur anzusprechen. Und was die ermittelte Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur angeht, so handelt es sich dabei offenbar um eine sekundäre Erscheinung, die sie mit allen, die Materie charakterisierenden Größen wie Dichte, spez. Wärme, el. Leitfähigkeit usw. teilt, die mit dem Wesen des Wärmeflusses nichts zu tun hat, handelt es sich also um eine Korrektur an der vorliegenden Theorie. Das geht auch aus der Darstellung der Temperaturabhängigkeit in der Formel $\lambda = \lambda_0 (1 + a\Theta + \beta\Theta^2 + \cdots)$ hervor, die so gewählt ist, daß die Dimension von λ gewahrt bleibt. Wäre es anders, dann würde, weil erfahrungsgemäß $f(\Theta)$ von Körper zu Körper verschieden ausfällt, die definierte Temperatur $f(\Theta)$ kein universeller Begriff sein, was wir ablehnen müssen. Es scheinen übrigens temperaturunabhängige Leitvermögen auch in größer Annäherung zu existieren, allerdings nach den bisherigen Auswertungen, die aber, wie wir sehen werden, grundsätzlich nicht haltbar sind und einer Neubearbeitung unterworfen werden müssen. So hat angeblich Silber zwischen -160^0 und $+100^0$ $\lambda = 1$; Nickel zwischen -160^0 und $+700^0$ $\lambda = 0{,}13$ bis $0{,}145$, wobei noch zu beachten ist, daß schon sehr geringere Unreinheiten von Einfluß sind. Wenn wir also das Wesentliche der Wärmeströmung kennenlernen wollen, müssen wir Körper mit konstantem Leitvermögen zuerst ins Auge fassen, was denn auch im folgenden vorausgesetzt ist. Für alle anderen, wozu noch inhomogene und anisotrope Körper kommen, verwickelt sich nur der Vorgang. Aber selbst wenn wir mit Helmholtz statt Θ die eindeutige Funktion $f(\Theta)$ als Temperatur definieren würden, wäre der Ansatz (1') weil auch er eine Linearität zwischen Temperatur, Wärmeinhalt und Wärmefluß aussprechen würde, unhaltbar, wie wir uns jetzt anschicken zu beweisen.

Die Helmholtzsche Erwägung, wonach bei kleinen Temperaturunterschieden benachbarter Punkte der Wärmefluß proportional dem Temperaturgefälle zu setzen sei, ist offenbar nicht zwingend. Wir setzen deshalb

$$\mathfrak{W} = -\lambda \cdot \operatorname{grad} F(\Theta), \qquad (2)$$

1) Helmholtz, Vorlesungen über Theorie der Wärme. Barth, Leipzig 1903.

worin $F(\Theta)$ eine Funktion der Temperatur, die wir das Wärmeflußpotential nennen wollen.

Wir gehen nun von einem allgemeinen Gesichtspunkte an das Problem der Wärmeströmung heran, der von der Sachlage gefordert, aber bisher unberücksichtigt geblieben ist, nämlich von dem der Wellenkinematik [1—6].

Jede physikalische Welle führt Energie mit sich. Wenn auch diese sich turbulent bewegt und zeitweilig rückwärts, wie man z. B. in der Elastik und Elektromagnetik [6] feststellen kann, so ist es doch eine allgemeine Eigenschaft der Energiebewegung in dem wandernden Gebilde Welle, daß ein definitiver Abfluß statt hat, und zwar von der Wellenquelle weg, mathematisch gesprochen, daß überall ein positiver Mittelwert des Energieflusses existiert. Deswegen kann, was an Energie in eine Wellenquelle hineingedrückt wird, nicht vollständig wieder aus dieser herausgeholt werden. Eine periodische Quellenbeschickung mit dem Mittelwerte Null ist also unmöglich; insbesondere nicht eine harmonische. Bei permanenter, rein periodischer Erregung in der Quelle mit positivem Mittelwert stellt sich auch eine rein periodische Zeitabhängigkeit des Feldes in jedem Punkte der Welle, hinreichend abständig von der Wellenfront, ein. Was nun die mit diesem Felde zusammenhängende Energiebewegung anbelangt, so muß für alle Feldgleichungen, die dem Energieprinzip genügen, der gemittelte Energiefluß in der Welle, der Abfluß, von Null verschieden und von der Quelle weggerichtet sein.

Nun lautet die Feldgleichung für die Temperaturbewegung in einem homogenen, isotropen Körper bei Ausschluß von sekundären Wirkungen wie Konvektion usw.

$$\frac{\partial}{\partial t}(c\,D\,\Theta) = q - \operatorname{div}\mathfrak{W}, \qquad (3)$$

wo nun Θ die absolute Temperatur (Kelvin) bezeichnet, weil nach der Molekulartheorie der Wärme der Wärmeinhalt eines Körpers nicht negativ sein kann; q soll die Ergiebigkeit einer etwa vorhandenen Wärmequelle an dem betrachteten Orte bezeichnen, D die Dichte und c die spezifische Wärme, beide temperaturunabhängig vorausgesetzt.

Setzen wir $F(\Theta)$ linear an, wie es die bisherige Theorie tut, dann ist auch der Zufluß von außen, die Ergiebigkeit q, sei sie stationär oder nicht stationär, proportional Θ, dann ist mithin bei einer Erregung von elementarer Schwankungsform in der Quelle [1, 3] die zugehörige Lösung der Feldgleichung (3)

$$\Theta = \Theta_0 + \tfrac{1}{2}\{\vartheta \cdot e^{i(\nu t - \Phi)} + \vartheta^* \cdot e^{-i(\nu^* t - \Phi^*)}\} = \Theta_0 + e^{-\varphi''}\{\vartheta' \cos\varphi' - \vartheta'' \sin\varphi'\}. \qquad (4)$$

Der Ausdruck (4) ist ein quellenverbundenes Gebilde mit den beiden Wanderphasen $\varphi' = \nu' t - \Phi'$; $\varphi'' = \nu'' t - \Phi''$. Θ_0 bezeichnet eine überall konstante Temperatur, um welche die veränderliche Temperatur Θ schwankt; ein an eine komplexe Größe angesetztes Sternchen soll die konjugiert komplexe Größe andeuten. In der konstanten komplexen Größe $\nu = \nu' + i\nu''$ bedeutet ν' die Frequenz und ν'' die Dämpfung der Wellenquelle; in der reinen komplexen Ortsfunktion $\Phi = \Phi' + i\Phi''$ bezeichnen Φ' und Φ'' die festliegenden Wellenflächen erster bzw. zweiter Art; in der reinen komplexen Ortsfunktion $\vartheta = \vartheta' + i\vartheta''$ sind ϑ' und ϑ'' die beiden von NP der Zeitzählung abhängigen Wellenskalare welche für die Stärke der Welle in Betracht kommen, derart, daß die Beträge von ϑ' und ϑ'' zwischen o und Θ_0 liegen. Entsprechend den beiden Wellenflächensystemen gibt es zwei von der Zeit unabhängige Wellennormalen $\mathfrak{w}' = \operatorname{grad}\Phi'$ und $\mathfrak{w}'' = \operatorname{grad}\Phi''$, welche beide einen zunächst beliebigen Winkel miteinander bilden können; ihre Verbindung $\mathfrak{w}' + i\mathfrak{w}'' = \mathfrak{w}$ nennen wir das Wellennormalenpaar. Die Wellenphase φ' wandert mithin in Richtung $\mathfrak{w}'$, die Wellenphase φ'' in Richtung $\mathfrak{w}''$, falls ν'' positiv, die Quelle also gedämpft ist, hingegen in Richtung $-\mathfrak{w}''$, falls ν'' negativ, die Quelle also anschwillt. In einer frei auslaufenden Welle ist $[\mathfrak{w}'\mathfrak{w}''] = o$, weshalb wir diese Welle einfach nennen. Sobald sie aber gegen eine Unstetigkeitsfläche brandet, verliert sie von dorther infolge von Anpassungsbedingungen ihre Einfachheit und ihre elementare Form vorübergehend [6]:

Für das Wellennormalenpaar $\mathfrak{w}$ der Form (4) besteht [3, 5] die Differentialgleichung

$$\mathfrak{w}^2 + i\operatorname{div}\mathfrak{w} - a = o \qquad a = -ivcD/\lambda, \qquad (5)$$

und für den Wellenskalar ϑ die Differentialgleichung

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\vartheta - i\,2\,(\mathfrak{w}\operatorname{grad}\vartheta) = o. \qquad (6)$$

Wegen der Form des Wellenparameters a gehört die thermische Welle in die zweite Untergruppe [4], in welcher

$$\sqrt{a} = \{\sqrt{a}\}' + i\{\sqrt{a}\}'' = \pm\sqrt{\frac{\nu'}{2}\frac{cD}{\lambda}} \times \left|\sqrt{\sqrt{1 + \frac{\Lambda^2}{4\pi^2}} + \frac{\Lambda}{2\pi}} - i\sqrt{\sqrt{1 + \frac{\Lambda^2}{4\pi^2}} - \frac{\Lambda}{2\pi}}\right| \qquad (7)$$

mit dem Log.-Dekrement $\Lambda = 2\pi\nu''/\nu'$. Weil in der auslaufenden Welle nach (7) $\{\sqrt{a}\}'' < o$,

ist $\mathfrak{w}''$ auf die Quelle zu gerichtet, während $\mathfrak{w}'$ von der Quelle weg zeigt.

Aus der Schwankungsform (4) ergibt sich mit dem Ansatz (1)

$$\mathfrak{W} = \frac{\lambda}{2}\{(i\vartheta\,\mathfrak{w} + \operatorname{grad}\vartheta)\,e^{i(\nu t-\Phi)} + (-i\vartheta^*\,\mathfrak{w}^* + \operatorname{grad}\vartheta^*)\,e^{-i(\nu^* t-\Phi^*)}\}. \tag{8}$$

Es dreht sich somit $\mathfrak{W}$ spiralisch in einer Ebene, d. h. der Energiefluß in einer Temperaturwelle von elementarer Schwankungsform ist turbulent und geht zeitweilig auch nach rückwärts, selbst dann wenn die Welle einfach ist und harmonisch schwingt.

Im Falle $\nu'' = 0$, also $\nu = \nu^*$, vollführt Θ nach (4) an jedem Ort eine reine Sinusschwingung der Zeit und dementsprechend $\mathfrak{W}$ gemäß (8) eine elliptische Schwingung. Da somit für $F(\Theta) = \Theta$ der zeitliche Mittelwert der Ergiebigkeit q sowie des Wärmeflusses $\mathfrak{W}$ den Wert Null hat, so muß nach unserem Grundgesetz der bisherige Ansatz verworfen werden. Er widerstreitet dem Wesen der Welle.

Übrigens würden wir auf dasselbe Ergebnis gestoßen sein, wenn wir nach (1′) mit Helmholtz $f(\Theta)$ als Temperatur definiert hätten, denn dann hätten wir in (3) links $\partial/\partial t\{cDf(\Theta)\}$ zu setzen gehabt, womit nun $f(\Theta)$ eine reine Sinusschwingung vollführen würde.

Es ist also das Wärmeflußpotential nicht die Temperatur, wie man bisher angenommen hat, sondern eine Funktion derselben, die wir mit F bezeichnet haben.

Außer dieser negativen Aussage können wir aber auch positive Aussagen hinsichtlich der Funktion F machen. Wir können (2) auch schreiben $\mathfrak{W} = -\lambda F'(\Theta)\cdot\operatorname{grad}\Theta$, woraus wir entnehmen können, daß $F'(\Theta)$ für jeden Wert von Θ positiv und inkonstant sein muß; positiv weil der Wärmefluß in jedem Augenblick der Richtung des räumlichen Gefälles der Temperatur haben muß; inkonstant, weil nach unserer Darlegung $F(\Theta)$ keine lineare Funktion von Θ sein darf. Zwar ist nach dieser Feststellung die elementare Schwankungsform nicht mehr eine Lösung von (3), doch ist selbst bei rein periodischer Zeitabhängigkeit der Temperatur nach (2′) $\overline{\mathfrak{W}} \neq 0$, indessen auch jetzt gemäß (3)

$$\operatorname{div}\overline{\mathfrak{W}} = 0 = \overline{F'(\Theta)}\cdot\operatorname{div}\operatorname{grad}\overline{\Theta} + \overline{F''(\Theta)}\cdot\operatorname{grad}^2\overline{\Theta}. \tag{9}$$

In einem rein periodischen Temperaturfelde fließt somit die Energie im Zeitmittel stauungsfrei ab, wie eine ideale Flüssigkeit.

Jetzt bleibt uns noch übrig, Folgerungen aus der Forderung zu ziehen, daß $\overline{\mathfrak{W}}$ in einer frei auslaufenden Welle einen nach außen gerichteten Wert haben muß. Zu dem Zwecke schreiben wir $F(\Theta) = F\{\Theta_0(1+\chi)\}$, denken uns die rechte Seite in eine Potenzreihe nach der rein periodischen Schwankung $\chi = \frac{1}{2\Theta_0}\{\vartheta\cdot e^{i(\nu t-\Phi)} + \vartheta^*\cdot e^{-i(\nu t-\Phi^*)}\}$ mit $0 < \chi < 1$ und reellem r entwickelt und stellen zeitliche Mittelwerte von χ^1, χ^2, χ^3 usw. fest. Man erhält sie einfach dadurch, daß man die Potenz des Binomens χ ausmultipliziert und jedes Glied streicht, dessen e-Funktion einen von Null verschiedenen Exponenten der Zeit aufweist. Man bekommt so mit der Abkürzung $\frac{\sqrt{\vartheta\vartheta^*}}{\Theta_0} = a$

$$\begin{aligned} \overline{\chi} &= 0 = \overline{\chi^3} = \overline{\chi^5} = \overline{\chi^7} \text{ usw.} \\ \overline{\chi^2} &= \frac{2}{2^2}a^2 e^{2\Phi''}; \quad \overline{\chi^4} = \frac{6}{2^4}a^4 e^{4\Phi''}, \\ \overline{\chi^6} &= \frac{20}{2^6}a^6 e^{6\Phi''}; \quad \overline{\chi^8} = \frac{70}{2^8}a^8 e^{8\Phi''} \text{ usw.} \end{aligned} \tag{10}$$

Ist die Quelle punktsymmetrisch, dann gilt das auch für die allseitig frei auslaufende Welle. In einer kugeligen Temperaturwelle von elementarer Schwankungsform ist, da $\{\sqrt{a}\}'' < 0$, die Lösung von (5), siehe [4, 5],

$$\mathfrak{w} = \left|\sqrt{a} - \frac{i}{r}\right|\frac{\mathfrak{r}}{r}, \tag{11}$$

worin $\mathfrak{r}$ den Topographen bezeichnet. Damit bekommen wir als Lösung von (6)

$$\vartheta = \vartheta_0 + \vartheta_1\cdot e^{i2\sqrt{a}\cdot r}. \tag{12}$$

Weil aber $\{\sqrt{a}\}''$ negativ und ϑ mit wachsendem Abstande r einem konstanten endlichen Werte zustreben muß, so muß die Integrationskonstante ϑ_1 verschwinden, also

$$\vartheta = \vartheta_0 = \text{const} \tag{12′}$$

sein. Nunmehr können wir die Gradienten von (10) angeben. Es wird

$$\begin{aligned} \operatorname{grad}\overline{\chi^2} &= \frac{2}{2}\cdot 1\cdot a^2\cdot e^{2\Phi''}\cdot\mathfrak{w}'' \\ \operatorname{grad}\overline{\chi^4} &= \frac{6}{2^3}\cdot 2\cdot a^4\cdot e^{4\Phi''}\cdot\mathfrak{w}'' \\ \operatorname{grad}\overline{\chi^6} &= \frac{20}{2^5}\cdot 3\,a^6\cdot e^{6\Phi''}\cdot\mathfrak{w}'' \text{ usw.} \end{aligned} \tag{13}$$

Alle Gradienten sind mithin nach $\mathfrak{w}''$, also nach der Quelle zu gerichtet. Das gilt offenbar in jeder frei auslaufenden Welle.

Wir machen nun mehrere Ansätze für $F(\Theta)$, mit Θ monoton ansteigende, bedenkend, daß für jeden Wert von Θ die Ableitung $F'(\Theta)$ positiv sein muß, und sehen zu, ob wir nicht auf eine Gesetzmäßigkeit stoßen. Die Ansätze denken wir uns in Potenzreihen nach χ entwickelt.

A_1 $F(\Theta) = \log\Theta = \log\Theta_0(1+\chi) = \log\Theta_0$

$$+\chi - \frac{\chi^2}{2} + \frac{\chi^3}{3} - \frac{\chi^4}{4} + \cdots$$

Somit $\overline{F(\Theta)} = \log\Theta_0 - \frac{1}{2}\overline{\chi^2} - \frac{1}{4}\overline{\chi^4} - \cdots$

Mit $\overline{\mathfrak{W}} = -\lambda\,\overline{\text{grad}\log\Theta} = -\frac{\lambda}{\Theta}\,\overline{\text{grad}\,\Theta}$ ist für eine rein periodische Wellenerregung die Wellenform (4) nicht mehr die Lösung von (3), wohl aber noch, wenn wir in $\overline{\mathfrak{W}}$ den Faktor $1/\Theta$ vor dem Gradienten durch $1/\Theta_0$ angenähert ersetzen dürfen, wenn wir also die Schwankungen der Quelle auf mäßige Größe beschränken, so daß die Schwankungen von Θ um Θ_0 in der Welle ebenfalls mäßig groß ausfallen, eine Beschränkung, die für unsere Zwecke unwesentlich ist. Da nun $\overline{\mathfrak{W}} = -\lambda\,\overline{\text{grad}\log\Theta}$ nach obigem mit Rücksicht auf (10) und (13) die Richtung von $\mathfrak{w}''$, also nach innen, hat, so kommt dieser Ansatz nicht in Betracht.

A_2 Es sei $F(\Theta) = \Theta^m = \Theta_0^m(1+\chi)^m$

$$= \Theta_0^m\left\{1 + \frac{m}{1}\chi + \frac{m(m-1)}{1\cdot 2}\chi^2 + \frac{m(m-1)(m-2)}{1\cdot 2\cdot 3}\chi^3 + \frac{m(m-1)(m-2)(m-3)}{1\cdot 2\cdot 3\cdot 4}\chi^4 + \cdots\right\}$$

mit m als einer positiven Zahl, damit $F'(\Theta) > 0$; außerdem braucht m nur für die Nachbarschaft von Θ_0 konstant zu sein. Dieser Ansatz läßt wiederum nur dann die Lösung (4) zu, wenn wir in $\overline{\mathfrak{W}} = -\lambda\, m\,\Theta^{m-1}\cdot\overline{\text{grad}\,\Theta}$ den Faktor Θ^{m-1} durch den angenäherten Wert Θ_0^{m-1} ersetzen dürfen. Nachdem $m = 1$ sich von vornherein als unmöglich erwiesen hat, setzen wir jetzt einmal $0 < m < 1$ voraus. Dann fällt $\overline{\mathfrak{W}} = -\lambda\,\overline{\text{grad}\,\Theta^m}$ wiederum nach innen gerichtet aus, weil gemäß (10) und (13) die Gradienten der ungeraden Potenzen von χ verschwinden und die Koeffizienten der geraden Potenzen alle ohne Ausnahme negativ ausfallen. Wir können das Ergebnis von A_1 und A_2 offensichtlich verallgemeinern und aussagen: mit Θ wachsende Funktionen $F(\Theta)$, die in jedem Punkte konkav gegen die Θ-Achse liegen, scheiden aus.

Wir machen die Gegenprobe, indem wir wiederum ansetzen

A_3 $F(\Theta) = \Theta^m = \Theta_0^m(1+\chi)^m$,

aber diesmal mit $1 < m < +\infty$. Dann fällt $\overline{\mathfrak{W}} = -\lambda\,\overline{\text{grad}\,\Theta^m}$ wesentlich nach außen gerichtet aus. Wir kommen so zu dem allgemeinen Satze:

Damit in jeder auslaufenden Temperaturwelle bei jeder Temperatur der Wärmeabfluß nach außen gerichtet sei — was eine wellenkinematische Grundforderung ist — muß das Wärmeflußpotential $F(\Theta)$, dessen räumliches Gefälle für den Wärmefluß maßgebend ist, in jedem Punkte gegen die Θ-Achse konvex gekrümmt sein.

Da ferner dies für jeden Aggregatzustand gelten muß, muß das Potential von zwei Zustandsvariabeln abhängen; wir wählen neben der Temperatur den Druck und schreiben das Wärmeflußpotential in der Form $F(\Theta; P)$.

Man darf nicht hinterher behaupten, daß man ohne Rechnung dies Ergebnis hätte aussagen können, indem bei gleichen Ausmaßen $\pm\Delta$ um Θ_0 ja $F(\Theta+\Delta) - F(\Theta_0) > F(\Theta_0) - F(\Theta_0-\Delta)$ sein müsse, damit ein Abfluß in „Richtung" fallender Θ-Werte stattfinde. Es handelt sich bei $\overline{\mathfrak{W}}$ um den Mittelwert räumlich schwankender Momentanwerte während einer Zeitperiode, von Werten, die z. T. sogar rückwärts gerichtet sind, weil in einer Welle das Temperaturgefälle vorübergehend auch nach innen gekehrt ist.

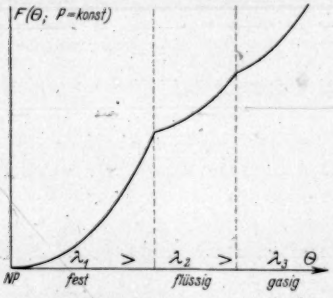
Aus unserem Satze folgt sogleich: Bei demselben Temperaturgefälle in demselben Aggregatzustand des Körpers ist der Wärmefluß um so größer, je höher die Temperatur an der betrachteten Stelle ist, und um so geringer, je niedriger die Temperatur ist.

Nach (2′) ist in F eine additive Konstante in jeder Phase mit ihrem besonderen Leitvermögen willkürlich. Wir verfügen über sie, indem wir $F(0; P) = 0$ setzen, in den anschließenden Phasen so, daß das Wärmeflußpotential $F(\Theta; P)$ eine stetige Kurve bildet (siehe Figur). Ferner muß, weil ein Wärmefluß unter 0 hinab unmöglich ist, $F'(0; P) = 0$ sein, unabhängig von dem Wert der spezifischen Wärme daselbst.

Bei einem Felde hoher Temperatur in einem Körper, der in einem großen Temperaturintervall fest ist, gleichen sich demnach kleine, lokale Temperaturerhöhungen oder -erniedrigungen sehr rasch aus; bei einem Felde niedriger Temperatur dagegen gleichen sich große, lokale Temperaturerhöhungen sehr langsam aus.

Das Wärmeflußpotential macht, weil $F''(\Theta)$

$\neq 0$, eine harmonische Schwingung der Temperatur in der Welle genau genommen unmöglich, wie es sein muß. Auch darf man vermuten, daß es das wahre Leitvermögen innerhalb einer Phase temperaturunabhängig läßt. Aber selbst dann dürfte man nicht etwa folgern, daß also $\lambda F'(\Theta) = \lambda'$, dem bisherigen Leitvermögen, sei, daß



Schematischer Verlauf des monoton und konvex ansteigenden Wärmefluß-Potentials $F(\Theta; P)$, dessen räumliches Gefälle den Wärme-Fluß bestimmt.

mithin alles beim alten zu bleiben habe. Diesem Schluß widerspricht, daß nach den Versuchen bei allen festen Stoffen λ' mit sinkender Temperatur beträchtlich ansteigt, bis zu den tiefst erreichten Temperaturen, wohingegen nach unserer Untersuchung $F'(\Theta)$ dem Grenzwert Null zustreben muß.

Die theoretische Form des monoton und konvex ansteigenden Potentials F kann aus unserer wellenkinematischen Untersuchung heraus selbstverständlich nicht beantwortet werden. In der festen Phase empfiehlt sich für empirische Zwecke die Annäherung

$$F(\Theta; P = \text{const}) = c \cdot \Theta^m; \quad (m > 1) \qquad (14)$$

Der konstante Exponent m ließe sich grundsätzlich so bestimmen, daß man in der Mitte eines ausgedehnten homogenen und isotropen Körpers eine kugelförmige stationäre Wärmequelle einrichtete und bei möglichst tiefer Temperatur der Umgebung den Temperaturabfall nach außen mäße, nachdem überall der stationäre Zustand eingetreten wäre. Denn dann ist nach (3) div grad $F = 0$, also

$$F = c/r = \Theta^m \text{ oder } \Theta = \frac{c}{\sqrt[m]{r}}. \qquad (15)$$

Somit wäre $m = \{\log c - \log r\} : \log \Theta$, was konstant und größer als eins ausfallen müßte. Im übrigen ersehen wir, daß die stationäre Temperaturverteilung weniger stark abfällt als der Hyperbel c/r entspricht, welche die bisherige Rechnung verlangt. Für nichtstationäre Felder, also für Wellen, muß, weil $F'(\Theta)$ und $F''(\Theta)$ als positiv erwiesen sind, — div grad Θ gemäß (9) wesentlich positiv sein, und zwar $\cong F''/F' \cdot \text{grad}^2\Theta = \Theta/(m-1) \cdot \text{grad}^2\Theta$, d. h. der Abfall der Temperatur in der Welle ist ebenfalls weniger stark als nach der Hyperbel c/r, jedoch abhängig von den Temperaturen. Der Temperaturabfall ist also geringer als nach der bisherigen Rechnung; vom Wärmefluß kann man das gleiche nicht ohne weiteres sagen, denn es kommt auf die Größe von m und Θ an.

Bemerkenswert ist ferner noch, daß nach unserer Untersuchung der Wärmeabfluß $\mathfrak{W}$ in nicht-einfacher Welle, $[\mathfrak{w}'\,\mathfrak{w}''] \neq 0$, nicht die Richtung der Wellennormale erster Art $\mathfrak{w}'$ hat, wie das auf anderen Gebieten der Physik vielfach zutrifft [6], sondern die Richtung von $-\mathfrak{w}''$, daß er also dem Abfall der Amplitude folgt.

Die Dimension des Leitvermögens λ ist eine andere als die bisherige, die durch die Annahme $F = \Theta$ festgelegt war. Aber auch die Zahlenwerte sowie die etwaigen Temperaturabhängigkeiten desselben sind andere, seien sie aus stationären oder aus nichtstationären Feldern abgeleitet. Auch sind die Grenzbedingungen und Grenztemperaturen andere wie bisher. Daher müssen alle bisherigen Errechnungen des Leitvermögens aus vorliegenden Versuchsergebnissen umgerechnet bzw. neu errechnet werden, was aber nur geschehen kann, wenn das Wärmeflußpotential für den betreffenden Körper in der betreffenden Phase bekannt ist. Dieses aber vermag nur ein Eingehen in den Bau der Materie und in das Wesen der Wärme zu liefern.

In der Theorie der Diffusion hat man die ähnliche Feldgleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} = q - \text{div}\,(C\mathfrak{B}). \qquad (16)$$

In dem Materiefluß $C\mathfrak{B}$ bedeutet C die Konzentration oder Partialdichte der Partikeln einer Art und $\mathfrak{B}$ ihre Geschwindigkeit. Letztere setzt man — keine merklichen Beschleunigungen voraussetzend — proportional der Kraft $\mathfrak{K}$, die auf eine Partikel wirkt, also $\mathfrak{B} = b\mathfrak{K}$, wobei b die Beweglichkeit. $\mathfrak{K}$ seinerseits ist von dem Gefälle des osmotischen Druckes $P = \frac{R\Theta}{m} \cdot C$ abhängig, indem in der Raumeinheit $\Sigma\mathfrak{K} = -\text{grad}\,P$ ist; R ist die absolute Gaskonstante. Bedenkend, daß CL/m, worin m das Molekulargewicht der Partikeln und L die Loschmidtsche Zahl, die Anzahl der Partikeln einer Art in der Volumeinheit ist, so erhält man für den

Materiefluß den Ausdruck

$$C\mathfrak{B} = -D \operatorname{grad} C, \text{ mit } D = bR\Theta/L. \quad (17)$$

Mit dieser Beziehung würde die Feldgleichung (16) erlauben: eine harmonische Zu- und Abgabe von Materie in der Quelle und eine harmonische Schwankung der Konzentration überall in der Welle, womit aber ein Abfluß nicht verbunden wäre. Das aber haben wir oben als unmöglich erkannt.

Bei ±-Schwankungen der Konzentration um einen mittleren Wert ist also der Ansatz $\mathfrak{B} = b \cdot \mathfrak{K}$ unzulässig. Vielmehr besteht im allgemeinen zwischen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{K}$ die Antriebsgleichung

$$\frac{\mathfrak{B}}{b} + \frac{m}{L}\frac{d\mathfrak{B}}{dt} = \mathfrak{K} = -\frac{R\Theta}{L}\frac{1}{C} \cdot \operatorname{grad} C. \quad (18)$$

Dann sind ±-Schwankungen in der Quelle und in der von ihr erzeugten Welle mit dem Mittelwert Null unmöglich, dann gibt es einen Materieabfluß $\overline{C\mathfrak{B}}$ nach außen und auch einen Energieabfluß $\overline{P\mathfrak{B}}$ nach außen.

Der bisherige Ansatz in der Theorie der Diffusion für die Partikelgeschwindigkeit ist also mit zu starker Vernachlässigung behaftet.

Ähnlich liegen die Dinge in der Theorie der unterirdischen Wasserbewegung.

Literatur.

1) Die Entwicklung des Wellen-Begriffes, I: Gerlands Beiträge zur Geophysik **18**, 412, 1927.
2) Desgleichen, II, ebenda **24**, 309, 1929.
3) Desgleichen, III; ebenda **26**, 199, 1930.
4) Desgleichen, IV; ebenda **27**, 71, 1930.
5) Desgleichen, V; ebenda **29**, 252, 1931.
6) Desgleichen, VI; ebenda **31**, 40, 1931.

Franz Wolf (Danzig), Wirkungsquerschnitt von Argon gegen Argon⁺.

Der Wirkungsquerschnitt von Gasmolekülen gegenüber Ionen im Sinne von geladenen Atomen mit Elektronenschalen wurde bisher nur in einem einzigen Falle systematisch untersucht, und zwar von Ramsauer und Beeck (Ann. d. Phys. **87**, 1, 1928), die die Ionen sämtlicher Alkalien durch verschiedene Gase gehen ließen. Ich habe mir zur Aufgabe gemacht, auch Wirkungsquerschnitte gegenüber Gasionen zu messen und zunächst einen Fall untersucht, der mir besonders interessant schien, bei dem die Ionen mit den neutralen Atomen ein und desselben Gases zusammenstoßen. Es handelt sich dabei um den Wirkungsquerschnitt von Argongas gegenüber einfach positiven Argonionen. Ich kann hier nur auf das Prinzipielle eingehen, wegen aller Einzelheiten verweise ich auf die kommende ausführliche Veröffentlichung in der Zeitschr. f. Phys.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 schematisch wiedergegeben. Elektronen eines Glühdrahts werden durch zwei Netze N_1, N_2 geeignet beschleunigt und erzeugen durch Stoß in Argongas von 2—4 Tausendstel mm *Hg* in dem darunter

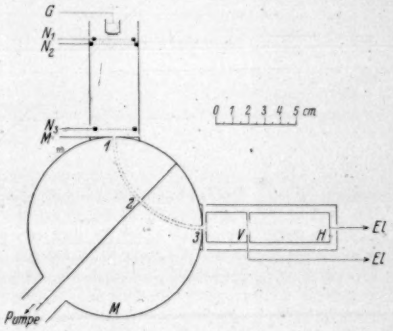


Fig. 1.

befindlichen größeren Raum Ionen. Diese werden durch ein kleines Feld nach Netz 3 gezogen und durch eine weitere Spannung gegen den Spalt 1 beschleunigt, durch den sie in ein Magnetfeld eintreten. Dieses hat den Zweck, nach Art eines Massenspektrographen die Argon⁺-Ionen von sonstigen unerwünschten Ionen anderer Ladung und Masse sowie von Elektronen zu befreien und nur eine bestimmte Geschwindigkeit auszulesen.

Die Wirkungsquerschnittsmessung geschieht nach Eintritt des Strahls in den Meßraum (rechts in der Fig.) durch Spalt 3 in üblicher Weise durch Aufnahme des Intensitätsverhältnisses: Menge, die nach Käfig *H* gelangt, dividiert durch die Menge, die in $V + H$ eintritt, bei zwei verschiedenen Drucken p_1 und p_2. Diese lagen zwischen 1 und 5 Tausendstel mm *Hg*. Dann ergibt sich der Wirkungsquerschnitt durch die Formel:

$$Q = -\frac{1}{l \cdot (p_1 - p_2)}\left[\ln\left(\frac{H}{V+H}\right)_{p_1} - \ln\left(\frac{H}{V+H}\right)_{p_2}\right],$$

wo l noch die Länge des Käfigs V bedeutet, auf der die gemessene Wirkung stattfindet. Wegen der Differenzen in Zähler und Nenner hängt die Wirkungsquerschnittsmessung von kleinen Schwankungen der an sich geringen Intensität, des Druckes in den erforderlichen zwei Gasräumen u. a. stark ab, so daß sehr große Sorgfalt erforderlich ist, um Streuungen der einzelnen Meßwerte in erträglichen Grenzen zu halten.

Die Geschwindigkeit des wirksamen Strahls wurde jeweils durch Aufnahme von Mengenkurven bei variierter Gegenspannung zwischen Spalt 3 und V oder V und H untersucht. Fig. 2

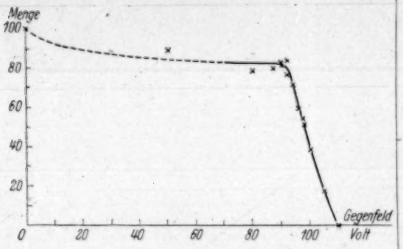


Fig. 2.

gibt ein Beispiel. Die mittlere Strahlgeschwindigkeit ist hier etwa 100 Volt und die Breite der Geschwindigkeitsverteilung 18 Volt. Außerdem zeigt die Kurve, daß das Gegenfeld, das man zur Erfassung von Geschwindigkeitsverlusten ohne wesentliche Richtungsänderung bei der Wirkungsquerschnittsmessung vor die Auffänger legen muß, etwa 90 Volt zu betragen hat.

Fig. 3 zeigt das Ergebnis der Messungen. Der Wirkungsquerschnitt in $\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$ von Argongas von 1 mm Druck und 0° C ist als Funktion der Geschwindigkeit der Argon⁺-Ionen in $\sqrt{\text{Volt}}$ aufgetragen. Die Punkte stellen Mittelwerte von sehr vielen Einzelmessungen dar. Trotz starker

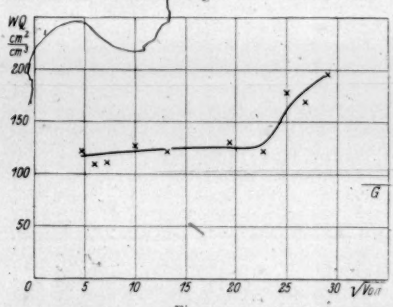


Fig. 3.

Streuung dieser Einzelmessungen scheint damit der Kurvenverlauf wenigstens qualitativ gesichert.

Zunächst ist ein Anstieg des Wirkungsquerschnitts gegen kleinste Geschwindigkeiten hin, wie ihn Ramsauer und Beeck gegenüber Alkalionen fanden, hier nicht sicher erkennbar. Allerdings reichten meine Messungen wegen Intensitätsmangels nicht bis zu so kleinen Geschwindigkeiten hinunter wie diese. Man hat hier eher über ein großes Geschwindigkeitsintervall hinweg einen von der Geschwindigkeit fast unabhängigen Wirkungsquerschnitt wie in der kinetischen Gastheorie von rund 120 $\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$. Anomalien wie bei Elektronen treten bei kleinen Geschwindigkeiten nicht auf.

Wichtig und überraschend scheint mir der bei nahezu 23 $\sqrt{\text{Volt}}$ (520 Volt) einsetzende starke Anstieg der Kurve. Bei etwa 29 $\sqrt{\text{Volt}}$ (840 Volt), der größten benutzten Strahlgeschwindigkeit, ist er schon auf nahe 200, also fast auf das Doppelte gewachsen. Um die Realität dieses Anstieges sicherzustellen, habe ich verschiedene Kontrollen unternommen:

1. Bei der Aufnahme der Kurvenpunkte wurde häufig abwechselnd zwischen kleinen und größten Geschwindigkeiten gemessen, wobei sich immer wieder dieser große Unterschied der Ordinaten herausstellte.

2. In unserem Institut hat Hr. Kehler eine gleiche Untersuchung mit anderer Anordnung begonnen. Auch hier scheint der Anstieg durch erste Messungen bestätigt.

3. Ferner habe ich, — was übrigens in der im Druck befindlichen Hauptveröffentlichung noch nicht mitgeteilt wird, — die Formen der magnetischen Geschwindigkeitsverteilungskurven bei annäherndem Vakuum und großem Gasdruck miteinander verglichen. Diese Methode wurde

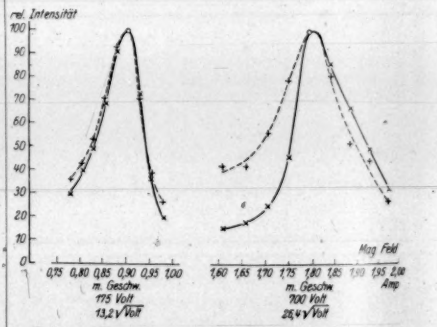


Fig. 4.

zur qualitativen Bestätigung von Wirkungsquerschnittsmessungen schon öfter angewandt (C. Ramsauer, Ann. d. Phys. **64**, 535, 1921; E. Brüche, Ann. d. Phys. **82**, 912, 1927 u. a.). Die Fig. 4 zeigt zwei solche Vergleiche. Dabei bedeutet jedesmal die Kurve × × die relative Intensitätsverteilung über der Stromstärke des elektrisch

Vergleich von Messung und kinetischer Gastheorie.

Kinet. Gastheorie	Radius des Argonatoms		$1{,}43 \cdot 10^{-8}$ cm
	Einfache Querschnittsfläche von Argon unter 1 mm *Hg*, 0° C	22,85	$\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$
	Radiensumme für Stöße $A^0 \rightarrow A^0$		$2{,}86 \cdot 10^{-8}$ cm
	Querschnittsfläche für Stöße $A^0 \rightarrow A^0$	91,4	$\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$

Messung $A^+ \rightarrow A^0$	Geschwindigkeit Volt	Wirkungsquerschnitt cm^2/cm^3	Radiensumme cm	Radiensumme / neutr. Radiensumme
	21 bis 520	~ 120	$\sim 3{,}27 \cdot 10^{-8}$	$\sim 1{,}14$
	837	195,7	$4{,}18 \cdot 10^{-8}$	1,46

erregten Magnetfeldes bei annähernd em Vakuum, dagegen die Kurve ++ die Verteilung bei einem Argondruck von etwa 3,5 Tausendstel mm *Hg*. Das erste Kurvenpaar bezieht sich auf die Geschwindigkeit von 175 Volt. Das praktische Zusammenfallen beider Kurven bestätigt den obigen Befund, daß hier der Wirkungsquerschnitt mit der Geschwindigkeit sich nicht wesentlich ändert. Anders bei dem zweiten Kurvenpaar um 700 Volt Geschwindigkeit. Bei abnehmendem Magnetfeld, also kleinerer Geschwindigkeit sinkt die relative Intensität der Gaskurve bedeutend langsamer ab, als die der Vakuumkurve, während umgekehrt bei größerer Geschwindigkeit als 700 Volt die Intensität der Gaskurve hinter der der Vakuumkurve zurückbleibt. Das heißt aber, daß der Wirkungsquerschnitt in der Umgebung von 700 Volt mit wachsender Geschwindigkeit anwächst. Wir haben hiermit also wieder den oben angegebenen Kurvenverlauf für zwei Stellen auf anderem Wege qualitativ bestätigt.

Die obenstehende Tabelle vermittelt einen Vergleich der Messungen mit den Daten der kinetischen Gastheorie. Aus der inneren Reibung kennt man den Radius des Argonatoms $r = 1{,}43 \cdot 10^{-8}$ cm, woraus als gesamte Querschnittsfläche von Argongas unter 1 mm Druck und 0° C gegenüber punktförmigen Sonden $22{,}85\ \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$ folgt. Sinnvoller als mit dieser Größe vergleicht man den hier gemessenen Wirkungsquerschnitt von Argonionen A^+ und neutralem Argongas A^0 mit demjenigen, der sich ergeben würde, wenn man neutrale Argonatome A^0 gegen Argongas von 1 mm Druck und 0° C anfliegen ließe. In diesem Falle beeinflussen sich zwei Stoßpartner nicht, solange der gegenseitige Abstand ihrer Mittelpunkte größer als $2r$ bleibt. Der Wirkungsquerschnitt eines einzelnen Stoßvorganges ist also eine Kreisscheibe vom Radius $2r$ oder viermal so groß als der Querschnitt des einzelnen Atoms. Entsprechend erhält man für 1 mm Druck und 0° C das Vierfache von 22,85, also $91{,}4\ \frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3}$, und dieser Wert ist mit den Messungen zu vergleichen. Hiernach zeigt sich der gemessene Wirkungsquerschnitt in dem von der Geschwindigkeit unabhängigen Gebiet etwa $^1/_3$mal größer als der gaskinetische, was einleuchtet, da ja das Ion auch noch mit seinem elektrischen Feld auf das Atom einwirkt. Bei 837 Volt ist der gemessene Wert schon mehr als das Doppelte des gaskinetischen. Aus den Querschnitten lassen sich leicht die Radiensummen ausrechnen, die ebenfalls in die Tabelle eingetragen sind. Der Wert $3{,}27 \cdot 10^{-8}$ cm stimmt annähernd mit dem von $3 \cdot 10^{-8}$ cm überein, den Kallmann und Rosen (Zeitschr. f. Phys. **61**, 84, 1930) mehr qualitativ für 400 Volt angeben. Das Verhältnis der gemessenen Radiensummen zu derjenigen der Gastheorie wächst in dem untersuchten Bereich von 1,14 auf 1,46 an.

Zum Schluß möchte ich kurz berichten, daß ich, um den Grund des Anstiegs der Wirkungsquerschnittskurve zu finden, in den letzten Wochen den umladenen und den ionisierenden Querschnitt von Argongas gegen Argon+-Ionen mit einer besonderen Anordnung untersucht habe. Es ergab sich bis gegen 1000 Volt nur andeutungsweise Ionisation, dagegen starke Umladung. Die Kurve des Umladungsquerschnitts zeigt jedoch (nach vorherigem Abfallen) nur einen langsamen Anstieg mit wachsender Geschwindigkeit, so daß der Anstieg des Wirkungsquerschnitts nicht allein hierdurch erklärt werden kann. Es scheint mir hier vielmehr möglicherweise noch ein Anwachsen der Streuung, vielleicht auch des Geschwindigkeitsverlusts ohne wesentliche Richtungsänderung eine Rolle zu spielen.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Neue Messungen zur Aerodynamik des Zylinders, insbesondere seines reinen Reibungswiderstandes*).

Von Werner Linke.

Inhaltsübersicht.

I. Kapitel: Einleitung.
1. Allgemeines zum Zylinderwiderstand.
2. Theoretische und experimentelle Untersuchungen zum Reibungswiderstand des Zylinders.
3. Ziel der eigenen Untersuchungen.
II. Kapitel: Beschreibung der Versuchsanlage.
1. Der Freistrahl.
2. Herstellung einer ebenen Strömung.
3. Die Zweikomponentenwaage.
4. Ergänzungen.
III. Kapitel: Die Bestimmung des Reibungswiderstandes.
1. Messung des Staudruckes.
2. Die Wägung.
3. Die Druckverteilungsmessungen.
4. Ergebnisse.
IV. Kapitel: Untersuchungen zur Änderung der Strömungsform im R-Gebiet zunehmen der Widerstandszahlen.
1. Beschreibung der Versuche.
2. Diskussion der Messungen.
3. Versuche mit künstlicher Turbulenz.
Zusammenfassung.

Erstes Kapitel.

Einleitung.

1. Allgemeines zum Zylinderwiderstand.

Die Kräfte, welche auf einen Zylinder wirken, der senkrecht zu seiner Achse von einer zähen Flüssigkeit angeströmt wird, kann man in tangentielle und normale Komponenten zerlegen. Den Resultierenden dieser Kräfte entsprechen der Reibungswiderstand W_r und der Druckwiderstand W_p, deren Summe den Gesamtwiderstand W_g ausmacht.

Also:

$$W_g = W_r + W_p. \tag{1}$$

*) Leipziger Dissertation.

Der experimentellen Bestimmung des Reibungswiderstandes ist durch (1) der Weg gewiesen. W_p kann mit Hilfe einer Waage, W_g durch Messung der Druckverteilung um den Zylinder und deren Integration bestimmt werden. Die Differenz beider liefert W_r.

Die Ergebnisse dieser einzelnen Widerstandsbestimmungen werden dimensionslos als Beziehung zwischen der Reynoldsschen Zahl $R = \frac{w D}{\nu}$ und einer Widerstandszahl c_w, die durch den Ansatz:

$$W = c_w F \frac{\varrho}{2} w^2 \tag{2}$$

definiert ist, dargestellt

(w = Geschwindigkeit der ungestörten Flüssigkeit, ϱ = deren Dichte, μ = Zähigkeit, $\nu = \frac{\mu}{\varrho}$ = kinematische Zähigkeit, D = Durchmesser des Zylinders, F = Bezugsfläche, in unserem Falle = $D \cdot l$ (l = Länge des Zylinders)).

Die Zahl c_w hängt nach der Reynoldsschen Ähnlichkeitsbetrachtung[1]) lediglich von R ab. Sie ist für ähnliche Strömungen konstant. Analog zu (2) erhält man für die beiden Widerstände W_g und W_p die Koeffizienten c_g und c_p. Ihre Differenz $c_g - c_p = c_r$ definieren wir als Reibungszahl des Zylinders.

2. Theoretische und experimentelle Untersuchungen zum Reibungswiderstand des Zylinders.

A. Thom[2]) hat für c_r eine Formel aufgestellt, die teils theoretisch, teils experimentell begründet ist. Es gelingt ihm, eine Lösung der Grenzschichtgleichungen in geschlossener Form für den Zylinder zu finden, d. h. bei gegebener Druckverteilung Geschwindigkeitsprofile der laminaren Grenzschicht zu berechnen. Die Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Profilen ist von $\Theta = 0^0$

1) O. Reynolds, An experimental investigation etc., Phil. Trans. **174**, 935, 1883.

2) A. Thom, The boundary layer of the front portion of a cylinder. Aer. Res. Com. Rep. and Mem. 1176, 1928.

bis 60° gut. Für die Reibung $f = \mu \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{y=0}$ an einer Stelle des Zylinders (u = tangentielle Geschwindigkeit, y = Abstand von der Zylinderoberfläche) ergibt sich aus der Formel für die Profile ein Ausdruck von der Form:

$$f = \frac{\varrho}{2} w^2 \sqrt{\frac{1}{R}} \psi \left(p_1, \frac{d p_1}{d \Theta}, \frac{d^2 p_1}{d \Theta^2}\right). \qquad (3)$$

ψ ist eine bekannte, hier nicht wiedergegebene Funktion der drei Größen $p_1, \frac{d p_1}{d \Theta}, \frac{d^2 p_1}{d \Theta^2}$, wo $p_1 = \frac{p - p_0}{\varrho / 2 w^2}$ die Differenz zwischen dem an der Zylinderoberfläche beim Winkel Θ (vom Staupunkt aus gemessen) herrschenden Druck p und dem statischen Druck der ungestörten Strömung p_0 in Teilen des Staudruckes ist. Um durch Integration der Reibungskräfte über die Zylinderoberfläche den gesamten Reibungswiderstand zu bekommen, benutzt Thom, da Gleichung (3) nur zwischen $\Theta = 0°$ und $\Theta = 60°$ gilt, für $\Theta = 60°$ bis 90° experimentelle Geschwindigkeitsprofile und für $\Theta = 90°$ bis 180° eine Abschätzung. Es ergibt sich auf diese Weise für die Reibungszahl:

$$c_r = 4 \sqrt{\frac{1}{R}}. \qquad (4)$$

Hiernach nimmt der Reibungswiderstand mit wachsendem R ab, so daß er bereits bei $R = 20000$ nur etwa 2 Proz. des Gesamtwiderstandes ausmacht.

Thom[3]) vergleicht diese halbempirischen Reibungszahlen mit solchen, die er aus der Differenz von c_g-Werten Relfs[4]) und eigenen, durch Druckverteilungsmessungen für R zwischen 28 und 17000 bestimmten c_p-Werten erhält. Die Übereinstimmung liegt innerhalb der Streuung. Außer den Thomschen liegen weitere c_p-Messungen von Ermisch[5]) ($R = 187$ bis 20500) und Eisner[6]) ($R = 21000$ bis 390000) vor. Ermisch vergleicht seine c_p-Werte mit c_g von Wieselsberger[7]) und gelangt zu sehr großen Beträgen für c_r, die von den Thomschen Resultaten stark abweichen. Die oben genannten Messungen von Eisner, der gleichzeitig auch Wägungen ausführt, aber nicht auf die Bestimmung des Reibungswiderstandes abzielt, sind für die Ermittlung dieser Größe kaum geeignet, weil in seinem Meßbereich der Reibungsanteil bereits so klein ist, daß er unter der von ihm erreichten Genauigkeit liegt*).

3. Ziel der eigenen Untersuchungen.

Wenn man Wägungen und Druckverteilungsmessungen getrennt an verschiedenen Apparaturen ausführt, wie das bei Ermisch und auch Thom der Fall ist, so leidet die Sicherheit der W_r-Bestimmung dadurch, daß beide Messungen im allgemeinen nicht auf völlig gleiche Strömungsverhältnisse bezogen sein werden. Die Einflüsse endlicher Begrenzung der verwendeten Strömung oder von Verschiedenheiten in deren Turbulenzgrad auf den Widerstand lassen sich nur schwer erfassen. Der erste Punkt hat aller Wahrscheinlichkeit nach infolge erheblicher Überkorrektur zu den abweichenden Werten von Ermisch geführt (vgl. Fig. 11). Aber auch die Thomsche Bestimmung des Reibungswiderstandes konnte solange nicht als völlig sicher betrachtet werden, als nicht eine Bestätigung an einheitlicher Versuchsanordnung vorlag. Daher erschien die Fortsetzung unserer Versuche, durch welche der Reibungswiderstand durch Messung von W_g und W_p an einer Apparatur bestimmt werden sollte und die bei Bekanntwerden der Thomschen Arbeit bereits im Gange waren, trotz des durch diese Arbeit gegebenen Fortschrittes geboten, besonders auch wegen der oben genannten Unsicherheiten in einer empirischen Ergänzung, die Thom seiner aus der Grenzschichttheorie gewonnenen Gleichung zur Berechnung des Reibungswiderstandes geben mußte. Gleichzeitig sollte die Genauigkeit durch Vermehrung der Zahl der Meßpunkte erhöht werden, so daß der Reibungswiderstand auch für R-Werte, bei denen er erwartungsgemäß schon sehr klein wird, bestimmt werden konnte.

Der Meßbereich umfaßt im c_g-R-Diagramm den Übergang von dem Minimum bei $R \sim 2000$ zum sogenannten quadratischen Gebiet, in welchem c_g unabhängig von R ist (s. Fig. 10, Messung Wieselsberger).

Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, daß diesem Anstieg der Widerstandszahlen mit wachsenden R systematische Änderungen der

3) A. Thom, An investigation of fluid flow etc., Aer. Res. Com. Rep. and Mem. 1194, 1929.

4) E. F. Relf, Discussion of the results etc., Techn. R. of the Adv. Com. f. Aeronautics 1913—14, 47.

5) H. Ermisch, Strömungsverlauf und Druckverteilung usw., Abh. aus d. Aerodyn. Inst. d. T. H. Aachen, Heft 6, 1927.

6) F. Eisner, Widerstandsmessungen an umströmten Zylindern. Diss. Berlin 1929.

7) C. Wieselsberger, Neuere Feststellungen über die Gesetze des Fl.- und Luftwiderstandes. Physik. Zeitschr. **22**, 321, 1921.

*) Es muß noch erwähnt werden, daß nach einer brieflichen Mitteilung von Herrn Flachsbart durch ihn Messungen des Reib.-Widerstandes ausgeführt wurden, die 2—5 Proz. des Ges.-Widerstandes ergaben. Nähere Einzelheiten sind nicht bekannt. Auch liegt eine Veröffentlichung m. W. bis heute nicht vor.

Druckverteilungsform parallel gehen. Da bisher keine näheren Arbeiten vorliegen, wurden zum Studium dieser Fragen auch Strömungsuntersuchungen durchgeführt. Sie sind in einem anschließenden Abschnitt dargelegt.

Zweites Kapitel.

Beschreibung der Versuchsanlage.

1. Der Freistrahl.

a) Allgemeines. Die Versuche wurden ausgeführt in einem freien Luftstrahl, der in einer Anlage, die Fig. 1 wiedergibt, erzeugt wird. Sie befindet sich

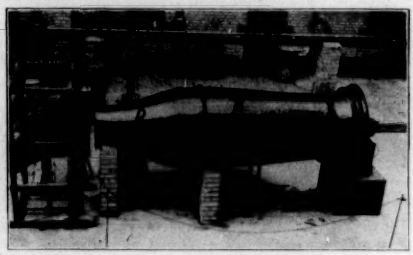


Fig. 1. Gesamtansicht der Versuchsanlage.

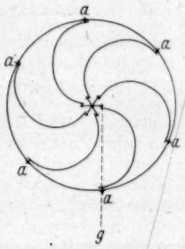


Fig. 2. Leitvorrichtung $\overline{l}$ (im Schnitt).

im Lichthof des Physikalischen Institutes (Länge 35 m, Höhe 10 m, Breite 15 m). Ein Schraubengebläse saugt die Luft aus dem Raume an und drückt sie in einen Kanal K, aus dessen Düse D sie als freier Strahl austritt. Die großen Dimensionen des Lichthofes lassen erwarten, daß unregelmäßige Luftbewegungen, die der Strahl erzeugt, erheblich abgeklungen sind, bevor die damit behafteten Luftmassen wieder angesaugt werden. Der Kanal setzt sich aus mehreren Teilen zusammen, die aus 1,5 mm starkem Eisenblech hergestellt und durch schmiedeeiserne Flansche verbunden sind. Im Kanal sind eine Leitvorrichtung, ein Gleichrichter und Siebe eingebaut.

b) Die Leitvorrichtung. Die größte Schwierigkeit bei der Herstellung eines einwandfreien Luftstromes im Druckraum des Gebläses bot die Beseitigung des Strahlrotation, welche sich durch Staudruckabnahme in der Strahlmitte bemerkbar machte. Zur Beseitigung dieser Erscheinung wurden in 55 cm Abstand vom Ventilator 6 der Rotation entgegenwirkende Blechschaufeln eingebaut, deren Neigung gegen die Kanalachse durch eine einfache Konstruktion (in Fig. 2 im Schnitt) während des Betriebes von außen (bei a) verändert werden kann. Dadurch ist es möglich, die für die Geschwindigkeitsverteilung und den Energieverbrauch günstigste Schaufelstellung zu bestimmen.

c) Der Gleichrichter. Im größten Querschnitt des Kanals wurde ein Gleichrichter eingebaut. Er ist hergestellt aus 0,5 mm starken und 18 cm breiten Blechstreifen, die nach Fig. 3 so geschlitzt, geknickt und zusammengesteckt sind, daß schließlich ein System aus Röhren entsteht, deren Querschnitte gleichseitige Dreiecke von $b = 4$ cm Kantenlänge sind.

d) Siebe, Düse. Nach Verlassen des Gleichrichters ist die Strömung zwar im wesentlichen drehungsfrei und gleichgerichtet aber die Geschwindigkeit ist an verschiedenen Stellen eines Querschnitts noch verschieden. Außer einem Sieb und daran angehefteten einzelnen Siebstücken unmittelbar hinter dem Gleichrichter werden solche Differenzen hauptsächlich durch die Düse ausgeglichen, deren Querschnittsverhältnis 1 : 4 beträgt. Danach werden örtliche Geschwindigkeitsunterschiede von beispielsweise 4 Proz. im großen Querschnitt auf 1 Proz. im Strahl herabgesetzt[8]).

e) Das Gebläse. Zur Verwendung gelangte ein handelsübliches Siemens-Betz-Schraubengebläse. Die zeitliche Konstanz des Luftstromes, d. h. im wesentlichen die Konstanz der Tourenzahl des Gebläsemotors, wurde durch Benutzung der Instituts-Akkumulatorenbatterie erreicht. Nach etwa 5 Minuten Betriebsdauer hat sich die gesamte elektrische Einrichtung soweit erwärmt, daß die Tourenzahl praktisch konstant bleibt. Die noch auftretenden kurzdauernden Staudruckschwankungen sind auf Unruhe der angesaugten Luft oder Wirbel, welche die Leitvorrichtungen erzeugen, zurückzuführen. Die Geschwindigkeit des Luftstromes läßt sich mittels des Anlassers und eingebauter regulierbarer Widerstände von $\sim 1{,}30$ m/sec bis $\sim 16{,}50$ m/sec verändern. Der Endquerschnitt der Düse hat einen Durchmesser von 60 cm. Die örtliche Geschwindigkeitsschwankung liegt in einem Gebiet von 40×20 cm², das lediglich

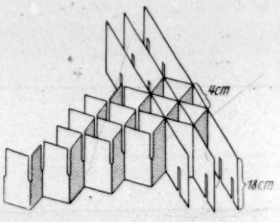


Fig. 3. Gleichrichter.

für die Messung benutzt wird, innerhalb $\pm 0{,}3$ Proz. Der statische Druck im Luftstrahl ist von 20 cm Düsenentfernung ab gleich dem der äußeren ruhenden Luft.

8) Über Einzelheiten der Wirkungsweise einer Düse, s. etwa L. Prandtl, Herstellung einwandfreier Luftströme. Handb. d. Exp. Phys. Bd. IV, 2.

2. Herstellung einer ebenen Strömung.

Da Widerstände für den unendlich langen Zylinder bestimmt werden sollen, ist es erforderlich, daß in jedem Zylinderquerschnitt gleiche Strömungsverhältnisse herrschen (ebene Strömung). Dies soll durch eine Anordnung erreicht werden, deren Einzelheiten in Fig. 4 und 5 zu erkennen sind. Parallel zur Strömungsrichtung stehen in gegenseitigem Abstand von

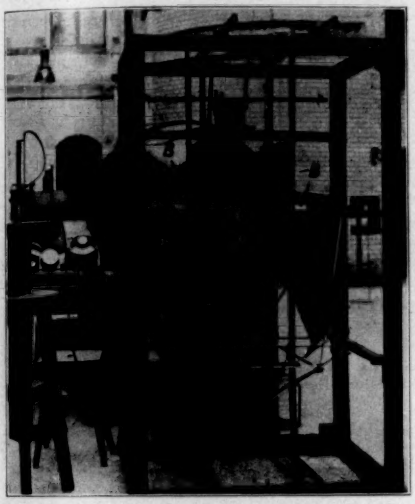


Fig. 4. Anordnung des Zylinders im Luftstrom.

40 cm senkrecht im Luftstrahl zwei 70 × 68 cm² große und 1,3 cm starke Sperrholzplatten P. Der zu messende Zylinder Z wird in 38 cm Abstand von der Düse durch zwei Öffnungen D in ihrer Mitte hindurchgeführt und mittels Blechverkleidungen B so

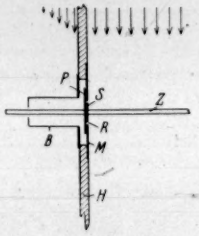


Fig. 5. Dichtung.

abgedeckt, daß nur der zwischen den Platten befindliche Teil dem Luftstrom ausgesetzt ist. Um ein Spielen des Zylinders für die Wägung zu ermöglichen, ohne daß — wie bei einem gewöhnlichen Spalt — eine Belüftung des Unterdruckgebietes am Zylinder zustandekommt, haben die Durchführungsstellen D eine besondere Ausbildung erfahren (Fig. 5). Die folgenden Maßangaben beziehen sich auf eine „Dichtung" für Zylinder vom Durchmesser $D = 1$ cm. Eine kreisförmige Öffnung ($\varnothing = 20$ cm) in jeder Holzplatte H wird durch eine eingelassene 2 mm starke Messingplatte M abgedeckt, die in der Mitte eine Öffnung von 2 cm Durchmesser besitzt. Auf dem Zylinder, welcher durch diese hindurchgeführt wird, sitzt in der Ebene dieser Öffnung eine gleichstarke kleine Scheibe S von solchem Durchmesser, daß nur ein 0,5 mm breiter Ringspalt R, der für den erforderlichen Waagenausschlag genügt, entsteht. Unmittelbar an S ist eine größere Scheibe aus kräftigem Papier befestigt (P), welche fast ohne Zwischenraum an M anliegt, so daß eine Luftbewegung in das Unterdruckgebiet des Zylinders hinein nur schwer möglich ist. Die Scheiben S werden etwas vom Luftstrom mitgenommen. Die auftretenden Zusatzkräfte können aber vernachlässigt werden ($< 0{,}2$ Proz. des Gesamtwiderstandes).

3. Die Zweikomponentenwaage.

Die Ausdehnung der Messung nach möglichst kleinen R hin macht die Wägung kleiner Kräfte notwendig. Dies erfordert eine hohe Empfindlichkeit der Waage, die bei der Konstruktion, welche hauptsächlich von Herrn Dr. Burbach stammt, leitender Gesichtspunkt ist. Um eine etwaige senkrechte Kraftkomponente, herrührend von einem nicht horizontalen Luftstrom, festzustellen, wurde die Waage als Zweikomponentenwaage ausgebildet. Sie ist schematisch in Fig. 6 dargestellt. Die Übertragung der

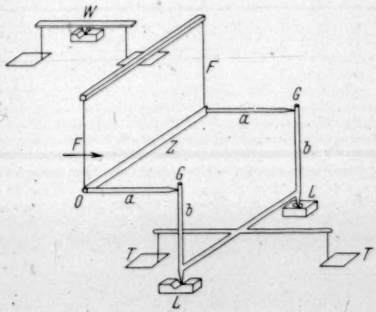


Fig. 6. Schematische Darstellung der Waage.

auf den Zylinder wirkenden Kräfte geschieht an den aus den Verkleidungen B herausragenden Zylinderenden (s. Fig. 5). Die Horizontalkräfte werden durch zwei wagerechte Balken a aufgenommen, die durch ein Spitzengelenk bei G mit den Armen b eines um die Punkte L drehbaren Hebelsystems verbunden sind*). Sie können durch geeignete Belastung der Waagschalen T ausgeglichen werden. Die Vertikalkräfte werden durch zwei Fäden F, an denen der Zylinder hängt, auf eine Messingschiene übertragen und durch eine gewöhnliche Tafelwaage W, auf welcher die Schiene festgeschraubt ist, ausbalanciert. Eine Ablesevorrichtung bei O gestattet, die Stellung des Zylinders, welche vor und nach dem Anstellen des Luftstromes gleich sein muß, zu bestimmen.

*) Zur Verkleinerung des Eigengewichtes bestehen alle Teile aus Aluminiumrohr $\varnothing = 1$ cm.

Die Konstruktion des Spitzengelenkes bei G zeigt Fig. 7 im Grundriß. Durch eine Feder werden drei mit a starr verbundene Stahlspitzen in drei trichterförmige Pfannen gedrückt. Da diese genau auf einer Geraden g liegt, ist für kleine Winkel eine fast

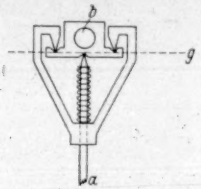


Fig. 7. Spitzengelenk (im Grundriß).

reibungslose Bewegung der Teile a und b um g möglich. Zur Regulierung können überdies alle Spitzen verstellt werden.

Fig. 4 zeigt die endgültige Gestalt der Waage. Sie läßt die umfangreichen Abstützungen erkennen, welche durch die verhältnismäßig großen Abmessungen bedingt sind.

4. Ergänzungen.

Die Druckverteilungsmessungen erfordern nur noch geringe Ergänzungen der bisher geschilderten Anordnung. Durch Drehen des Zylinders um seine Achse (was ohne weiteres während der Wägung möglich ist, weil die Fäden F und die Teile a (s. Fig. 6) an einem Rohrstück befestigt sind, das über den Zylinder gesteckt ist), kann mittels einer Bohrung in der Zylinderwand die Druckverteilung gemessen werden. Der Zylinder dient dabei selbst als Druckleitung. Ein an ihm befestigter Zeiger und eine Scheibe mit Gradeinteilung ermöglichen die Bestimmung des Drehwinkels Θ. Die Meßzylinder bestehen aus handelsüblichem, sauber gezogenem Aluminiumrohr, das gut poliert ist. (Die Abweichungen vom idealen Kreiszylinder können vernachlässigt werden.)

Einige zusätzliche Vorrichtungen, welche die Strömungsuntersuchungen notwendig machen, sind in Kapitel IV kurz beschrieben.

Drittes Kapitel.

Die Bestimmung des Reibungswiderstandes.

1. Messung des Staudruckes.

Bei größeren Längen des Zylinders kann man annehmen, daß Staudruck und Druckverteilung in der Mitte des Zylinders dem „ebenen Fall" entsprechen und es darf daher in dem c_p-Wert, den man durch eine Druckverteilungs- und Staudruckmessung ($= q^*$, gemessen am Bohrloch des Zylinders) in der Mitte erhält, der des ebenen Problems gesehen werden.

Für die Wägungen ist zu bedenken, daß die Voraussetzung einer völlig ebenen Strömung sicher nicht erfüllt ist. Wie durch Messungen festgestellt wurde, tritt in den $\sim 0{,}5$ cm dicken Grenzschichten der Holzwände ein Staudruckabfall auf, der eine Verkleinerung des an der Waage gemessenen Zylinderwiderstandes (gegenüber dem bei ebener Strömung auftretenden) zur Folge hat. Um c_g-Werte zu erhalten, welche den „ebenen" c_p bei der Differenzbildung für c_r zugeordnet werden können, hat man daher die Wägung auf den ebenen Fall zu reduzieren*).

Die örtliche Staudruck- und Widerstandsabnahme in den Grenzschichten wurde mittels Druckverteilungsmessungen in verschiedenen wandnahen Zylinderquerschnitten ermittelt. Streng wird dadurch nur die Abnahme des Druckwiderstandes gewonnen. Man kann diese aber für die Bestimmung der Korrektur in Anbetracht des geringen Reibungswiderstandes der Abnahme des örtlichen Gesamtwiderstandes gleichsetzen. Durch die Messungen ergab sich die Korrektur zu 0,4 Proz. Das Staudruckintegral längs des Zylinders wurde um den gleichen Prozentsatz verkleinert gefunden. Nach diesem Ergebnis trugen wir dem Wandeinfluß dadurch Rechnung, daß der gemessene Wägungswiderstand sowie das Staudruckintegral um 0,4 Proz. vergrößert wurden. Die Vergrößerung des Integrals geschieht automatisch, wenn man den in der Mitte des Zylinders herrschenden Staudruck q^* bei der Berechnung von c_g benutzt.

Die Bestimmung von q^* bei der Wägung könnte mittels eines Pitotrohres geschehen. Dies war aber für die Messungen unbequem. Es wurde daher bei den Wägungen der Druckabfall in der Düse gemessen, aus dem man bekanntlich nach Bernoulli bei Kenntnis des Querschnittverhältnisses einen mittleren Staudruck q_D gewinnt, welchen der Luftstrahl bei seinem Austritt aus der Düse besitzt. q_D ist q^* proportional. Der Proportionalitätsfaktor wurde aus mehreren Meßreihen bestimmt, so daß sich q^* berechnen ließ, wenn jeweils bei den Wägungen q_D mitgemessen wurde.

Genauigkeit der Druckmessungen.

Sämtliche Druckmessungen wurden mit einem Prandtlschen Mikromanometer, das Drucke bis $^1/_{20}$ mm Alkoholsäule am Nonius abzulesen gestattet, ausgeführt. Das spezifische Gewicht des verwendeten Alkohols wurde von Zeit zu Zeit nachgeprüft, Temperatur wie auch der Barometerstand bei jeder Messung mitbestimmt.

Bei größeren Geschwindigkeiten machten sich zeitliche Staudruckschwankungen um einen Mittelwert stark bemerkbar, auf deren Ursprung bereits in Kapitel II, 1 hingewiesen worden ist. In diesen Fällen wurde die Dämpfung des Manometers benutzt oder der mittlere Druck nach Augenmaß abgelesen. Bei maximaler Geschwindigkeit bleibt jedoch ein mittlerer quadratischer Fehler von $\pm 0{,}3$ Proz. für q^*.

*) Umgekehrt könnte man auch die c_p auf den wirklich vorhandenen, nicht ganz ebenen Fall beziehen.

2. Die Wägung.

Die Wägung geht so vor sich, daß zunächst an einem Zeiger, der am Zylinder befestigt ist, also dessen Bewegung mitmacht und sich dabei vor einem Stück Millimeterpapier bewegt, die Nullstellung ermittelt wird, bei welcher der Zylinder eine zur Dichtung konzentrische Lage einnimmt. Darauf wird der Luftstrom angestellt und durch Gewichtauflegen dafür gesorgt, daß der Zeiger diese Stellung beibehält. Nach Eichung der Waage für die Horizontalkomponente mittels Faden und Rolle ist der Widerstand, den diese Gewichte darstellen, bekannt.

Es stellte sich heraus, daß keine Vertikalkräfte auftreten. Der Luftstrom verläuft also gut horizontal.

3. Die Druckverteilungsmessungen.

Allgemeines. Wegen Schwierigkeiten, mit denen die genaue Einstellung eines bestimmten Winkels Θ zwischen Staupunkt und Druckloch am Zylinder, selbst des Winkels des $\Theta = 0^0$, bei dem maximaler Überdruck herrscht*), verbunden ist, wird mit der Druckverteilungsmessung bei einem beliebigen Θ angefangen. Gemessen wird von 10 zu 10 Grad. Trägt man hierauf $p - p_0$ in Abhängigkeit von Θ auf (Definition siehe Kap. I, 2), so kann man aus der Symmetrie der erhaltenen Kurve zum Staupunkt nachträglich dessen Lage, die man für die weitere Auswertung

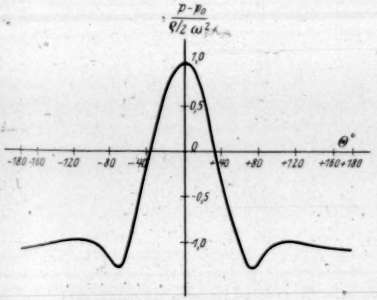


Fig. 8. Druckverteilung.

braucht, genau bestimmen (s. Fig. 8 in dimensionsloser Auftragung). Der Koordinatenursprung wird also so angenommen, daß er auf der Symmetrielinie liegt. Da andererseits wegen der guten Symmetrie der Messungen für die Bestimmung des Druckwiderstandes die Kenntnis der Kurve zwischen 0^0 und $+ 180^0$ genügt, wurde diese nur zwischen $- 70^0$ und $+ 180^0$ festgelegt. Zwischen $- 70^0$ und 0^0 dient sie dabei lediglich zur Nullpunktbestimmung.

Um den Druckwiderstand zu gewinnen, hat man über die Druckkomponenten in der Strömungsrichtung zu integrieren. Also:

$$W_p = \int (p - p_0) \cos\Theta \, ds$$

(ds = Element des Zylinderumfanges).

Wegen

$$\cos\Theta \, ds = dy$$

folgt

$$W_p = \int (p - p_0) \, dy$$

(y = Koordinate senkrecht zur Strömungsrichtung),

d. h. nach Auftragung der gemessenen Druckdifferenzen in Abhängigkeit von y erhält man unter Berücksichtigung des Vorzeichens W_p durch Planimetrieren. Der mittlere Fehler beträgt bei einer einmaligen Integration 0,4 Proz.

Abhängigkeit der Druckanzeige vom Lochdurchmesser.

Die Abhängigkeit der Druckanzeige vom Lochdurchmesser d der Zylinderbohrung zwischen $\Theta = 0^0$ und $\Theta = 70^0$ ist bereits von Thom*) untersucht worden. Thom kann sämtliche Druckverteilungen eines Zylinders, die mit verschiedenen d gemessen sind, unter der Annahme zur Übereinstimmung bringen, daß der Druck p nicht zum Mittelpunkt des Loches (d. h. zum Winkel Θ_0), sondern zu einer Stelle gehört, die um den Winkel $\frac{1}{2}\frac{d}{D}$ näher dem Staupunkt liegt. Die Druckmessungen werden somit den Winkeln

$$\Theta = \Theta_0 - \frac{1}{2}\frac{d}{D} \qquad (5)$$

zugeordnet.

Im folgenden seien ähnliche Untersuchungen beschrieben, welche die Anwendbarkeit der Thomschen Korrektur auf unsere Verhältnisse zeigen und deren physikalische Bedeutung klarer dartun.

Nachdem festgestellt war, daß verschiedene, aber gleichgroße Löcher identische Drucke anzeigen, wurden Druckverteilungen bei $R = 6800$ und $R = 11650$ ($D = 1$ cm) mit 12 verschieden großen Bohrungen ($d = 0{,}195$ mm bis 3,04 mm) aufgenommen. Die Auswertung dieser Messungen lieferte für Θ zwischen 0^0 und 72^0 eine lineare Beziehung zwischen d und der Druckanzeige, wobei der Proportionalitätsfaktor $A = \mathrm{tg}\,\alpha$ wiederum von Θ abhängt. Für $\Theta > 72^0$ ist kein systematischer Zusammenhang festzustellen.

*) Für $\Theta = 0^0$ ist die Einstellung deshalb schwierig, weil sich der Maximaldruck von dem in den unmittelbar benachbarten Punkten nur wenig unterscheidet.

*) S. Anm. 3.

Fig. 9a gibt die Beziehung für $\Theta = 30^0$, Fig. 9b $\operatorname{tg}\alpha$ als Funktion von Θ*).

Unter der Annahme, daß die Extrapolation nach $d = 0$ den wahren Druckwert liefert, gilt

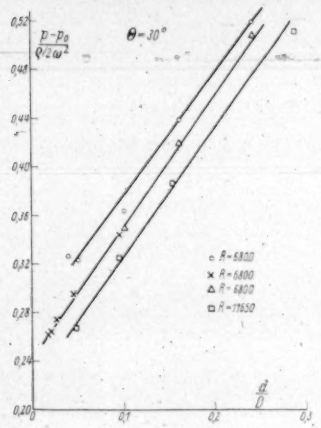


Fig. 9a.

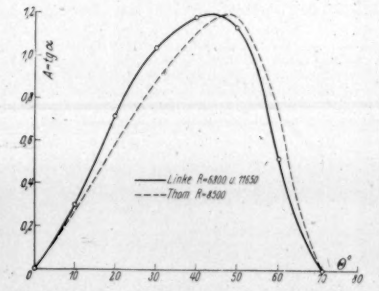


Fig. 9b.

*) In Fig. 9a sind verschiedene Meßreihen dargestellt, welche den gleichen Wert für $\operatorname{tg}\alpha$ liefern. Daß die eine der drei Meßreihen für $R = 6800$ etwas höher liegt, hängt damit zusammen, daß in diesem Falle die Zylinderbohrung gegen ein Pitotrohr geschaltet war. Dieses befand sich an einer Stelle im Luftstrom, bei der ein etwas anderer Staudruck als im Zylinderstaupunkt herrschte. Die tiefere Lage der Geraden für $R = 11650$ ist in der Änderung der dimensionslosen Druckverteilung mit R begründet (s. Fig. 12): Ferner ist zu bemerken, daß die Linearität für $\Theta = 10^0$ und 60^0 weniger gut zum Ausdruck kommt. Wahrscheinlich macht sich hier die vorhandene starke Krümmung des Druckverlaufes (s. Fig. 8), für $\Theta = 60^0$ überdies eine durch die Nähe des Ablösungspunktes hervorgerufene Streuung bemerkbar.

dann für den Fehler der Druckanzeige:

$$\frac{\Delta p}{\varrho/2\,w^2} = \frac{p-p_0}{\varrho/2\,w^2_{(\text{gemessen})}} - \frac{p-p_0}{\varrho/2\,w^2_{(\text{wahr})}} = A\,\frac{d}{D}. \tag{6}$$

Als Erklärung für die Linearität zwischen Lochdurchmesser und dem Fehler der Druckanzeige bei nicht zu stark gekrümmtem Druckverlauf wird man eine Ausbuchtung der Stromlinien in die Bohrung hinein annehmen, was nach Bernoulli einen Druckanstieg ergibt.

Die folgende Tabelle zeigt, daß der Proportionalitätsfaktor A dem jeweils an der Meßstelle längs der Zylinderwand herrschenden Druckgefälle ($= \operatorname{tg}\beta$) proportional ist.

Tabelle I.

Proportionalität zwischen A und $\operatorname{tg}\beta$.

Θ	$A = \operatorname{tg}\alpha$	$\operatorname{tg}\beta$	$C = \frac{\operatorname{tg}\alpha}{\operatorname{tg}\beta}$
0	0,00	0,0	
10	0,30	1,4	0,21
20	0,72	3,5	0,21
30	1,035	4,6	0,22
40	1,18	5,6	0,21
50	1,13	4,7	0,24
60	0,525	2,6	0,21
72	0,00	0,0	

Wir schreiben daher:

Fehler der Druckanzeige
= Const. · Druckgradient · Lochdurchmesser (7),
wobei Const. $= C = 0{,}21$ bei dimensionsloser Schreibweise.

Die Thomschen Versuche ergeben in unsere Darstellungsweise umgerechnet ungefähr gleiche Verhältnisse (s. Fig. 9b). Ebenso sind jeweils nach (5) und (6) berechnete Widerstandskorrekturen gleich. Wegen ihrer einfacheren Anwendung benutzen wir daher die Thomsche Formel.

4. Ergebnisse.

Für die Messungen wurden 5 Zylinder mit verschiedenem Durchmesser ($D = 1{,}00$, 1,39, 2,00, 3,00, 4,00 cm) benutzt. Diese verhältnismäßig große Anzahl, welche nicht unbedingt notwendig ist, um den Meßbereich von $R = 5000$ bis $R = 41000$ zu überdecken, erklärt sich aus Fehlmessungen, die ständig bei einem Zylinder auftraten, später aber behoben wurden und die eine systematische Variation des Durchmessers geraten erscheinen ließen. Die untere R-Grenze ergibt sich aus der mit fallendem R ansteigenden Streuung der Wägungen. Für die obere Grenze entschlossen wir uns deshalb, weil bei Vergrößerung von D wegen etwaiger Einflüsse der Strahlgrenzen Vorsicht geboten schien. Außerdem sind für den Rest des quadratischen Gebietes, dessen Ende, der sog. kritische Abfall, doch nicht

Tabelle II.

Wägungen.

D = 1,00 cm		D = 1,39 cm		D = 2,00 cm		D = 3,00 cm		D = 4,00 cm	
R	c_g	R	c_g	R	c_g	R	c_g	R	c_g
4770	0,950	4810	0,951	9500	1,132	7910	1,115	17320	1,176
5095	0,950	5116	1,001	9500	1,111	8750	1,110	17350	1,194
6110	0,966	5760	0,973	11370	1,164	9230	1,118	19260	1,187
6420	1,022	6670	0,980	12360	1,164	10250	1,158	19540	1,185
6480	1,006	6680	1,014	13710	1,175	11020	1,150	21680	1,191
6860	0,993	7520	1,047	13760	1,160	11850	1,170	24490	1,204
7240	1,019	7710	1,062	15940	1,179	11960	1,165	26900	1,198
7560	1,035	8400	1,055	15950	1,185	12700	1,161	27750	1,193
7790	1,045	8900	1,088	17420	1,182	15100	1,187	30570	1,206
7800	1,057	9870	1,107	17820	1,190	15620	1,185	31200	1,203
7880	1,057	9940	1,110	18920	1,200	17260	1,195	31790	1,214
8080	1,062	10950	1,134	20400	1,188	17350	1,177	33320	1,214
8440	1,070	12010	1,137			17450	1,200	34320	1,203
8620	1,073	12970	1,158			19790	1,204	36700	1,199
8840	1,081	14420	1,151			21500	1,203	40300	1,214
9230	1,085					22050	1,204	40700	1,211
9320	1,064					24400	1,206		
9500	1,098					30170	1,209		
9790	1,102								
9860	1,088								
10150	1,109								

Tabelle III.

Druckverteilungen.

D = 1,00 cm		D = 1,39 cm		D = 2,00 cm		D = 3,00 cm		D = 4,00 cm	
R	c_p	R	c_p	R	c_p	R	c_p	R	c_p
1300	0,819	4940	0,913	13600	1,134	7870	1,073	11790	1,106
1665	0,817	6640	0,966	14290	1,159	11860	1,128	13480	1,145
1980	0,854	8390	1,026	15300	1,152	15550	1,174	14550	1,173
2310	0,822	9850	1,100	17250	1,175	21080	1,196	15240	1,133
2820	0,848	10990	1,116	18390	1,169	24550	1,173	16880	1,170
3260	0,857	12100	1,127	19460	1,155	30200	1,180	18420	1,150
4520	0,881			20600	1,175			19260	1,160
5080	0,889			21120	1,185			19330	1,181
6000	0,926							21600	1,195
6110	0,934							21680	1,186
6660	0,931							26900	1,175
7700	0,975							27400	1,186
9020	1,054							31790	1,166
11270	1,097							36700	1,169
								40700	1,181

erreicht werden konnte, keine neuen Gesetzmäßigkeiten zu erwarten.

In den vorstehenden Tabellen sind alle gemessenen c_g und c_p zusammengestellt. Für $D = 1$ cm und $D = 4$ cm, zum Teil auch für $D = 2$ cm, sind sie in Fig. 10 in Abhängigkeit von R logarithmisch aufgetragen. (Der Übersicht wegen beschränken wir uns auf diese.) Die auftretende mittlere quadratische Abweichung der Einzelwerte von den Kurven, welche durch sie gelegt wurden, beträgt im quadratischen Gebiet für c_g ± 0,6 Proz., für c_p ± 1,0 Proz., im Gebiet ansteigender Widerstandszahlen entsprechend ± 1,1 Proz. und ± 0,9 Proz. Eingetragen in Fig. 10 sind ferner c_g-Messungen von Wieselsberger und von Relf. Man erkennt, daß wesentliche Differenzen zwischen den c_g-Kurven nur bei Reynoldsschen Zahlen auftreten, bei denen der Übergang vom Minimum ins quadratische Gebiet erfolgt. Eine nicht wiedergegebene Auftragung sämtlicher Meßreihen lehrt, daß zwar im quadratischen Gebiet die c_g- bzw. die c_p-Kurven für verschiedene Zylinder aneinander anschließen und sich bei gemeinsamen Reynoldsschen

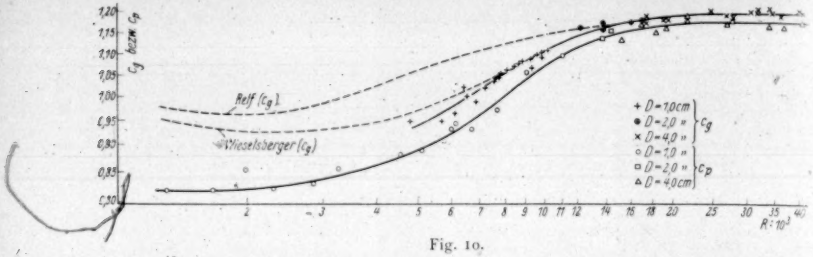


Fig. 10.

Zahlen überdecken*), daß dies aber wiederum in jenem Übergangsgebiet nicht ganz erfüllt ist. Offenbar machen sich in diesem R-Bereich schon sehr kleine Verstöße gegen die Ähnlichkeit, wie etwa ein geänderter Turbulenzgrad des Luftstromes oder kleine Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit des Zylinders bemerkbar. Indessen treten im c_r-Diagramm diese Erscheinungen in den Hintergrund, wenn die Differenz jeweils zwischen zwei Kurven gebildet wird, die zu einem Zylinder gehören.

Fig. 11 zeigt die Ergebnisse, zu denen man auf diese Weise gelangt. Die geringen Unterschiede, die zwischen den einzelnen c_r-Kurven

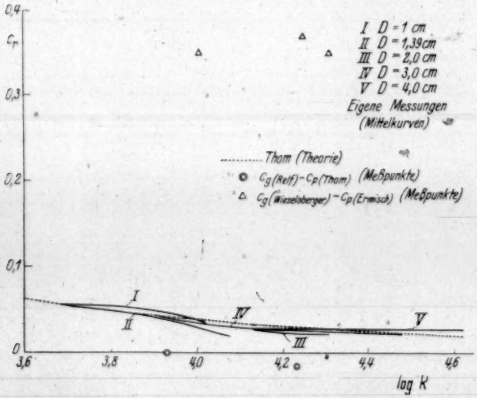


Fig. 11.

noch bestehen, liegen innerhalb der Meßgenauigkeit. Man findet, daß der Reibungswiderstand bei $R = 5000$ 5 Proz. des Gesamtwiderstandes beträgt und bei $R = 40000$ auf 2 Proz. abgesunken ist.

*) Durch diese Tatsache ist sichergestellt, daß die endlichen Grenzen des Luftstrahles keinen beobachtbaren Einfluß auf die Widerstände ausüben.

Die Abweichungen unserer Werte von denen, welche die Thomsche Formel liefert, beträgt im Mittel $\pm 0{,}5$ Proz. des Gesamtwiderstandes (s. Fig. 11). Diese Differenzen sind als innerhalb der Meßgenauigkeit liegend zu betrachten. Das Thomsche Gesetz gibt also in diesen Fehlergrenzen den Verlauf der Reibungszahl bis ins quadratische Gebiet hinein richtig wieder. In der Fig. sind noch die in unserem Meßbereich liegenden Meßpunkte von Thom-Relf und Ermisch-Wieselsberger eingezeichnet, von denen insbesondere die ersteren aus den in Kapitel I, 3 angegebenen Gründen gegenüber unseren Messungen und gegenüber der Theorie außerordentlich differieren.

Es ist zu bemerken, daß die absolute Genauigkeit unserer c_r, die sich als Differenz zweier fast gleichgroßer, mit Streuung behafteter Größen ergeben, nicht sehr hoch ist; sie übertrifft aber die der bisher vorliegenden Werte.

Beachtlich für die Zusammenhänge zwischen Reibung und Strömungsform erscheint es, daß c_r im quadratischen Gebiet einen gewissen Minimalwert erreicht hat, der sich nur noch wenig mit R ändert, während bei kleineren R, wo der Gradient der c_r-Kurve sich deutlicher bemerkbar macht, auch im Druckwiderstand und damit in der gesamten Strömungsform wesentliche Änderungen auftreten. Man findet dies bereits in den Druckverteilungen, von denen einige zwischen $R = 2800$ und 40000 in Fig. 12 dimensionslos aufgetragen sind, angedeutet. Es zeigt sich, daß außer einer allgemeinen Vergrößerung der Unterdrucke mit steigendem R ein Druckminimum bei $\Theta = 180^0$ auftritt. Die Umbildung geht dabei dem Anstieg der Widerstandszahlen vollkommen parallel, d. h. bei etwa $R = 20000$ ist eine bestimmte, konstant bleibende Form der Druckverteilung erreicht.

Zur weiteren Klärung dieser Zusammenhänge soll im folgenden noch das Strömungsfeld hinter dem Zylinder untersucht werden.

Viertes Kapitel.

Untersuchungen zur Änderung der Strömungsform im R-Gebiet zunehmender Widerstandszahlen. ($R = 2000$ bis 25000).

1. Beschreibung der Versuche.

Im vorhergehenden Abschnitt ist gezeigt, daß die Form der Druckverteilung sich im Bereich Reynoldsscher Zahlen, in dem c_g zunimmt, merklich ändert. Es ist anzunehmen, daß diese Umbildung verknüpft ist mit Vorgängen in jenen Strömungsgebieten, in welchen der Übergang vom Totwasser zur ungestörten Strömung erfolgt. Für das quadratische Gebiet erweisen sich diese Übergangszonen nach Messungen von Fage und Johansen[9]) als turbulente, von der Nähe des Zylinderäquators ausgehende Vermischungsgebiete, die angenähert die Bedingungen erfüllen,

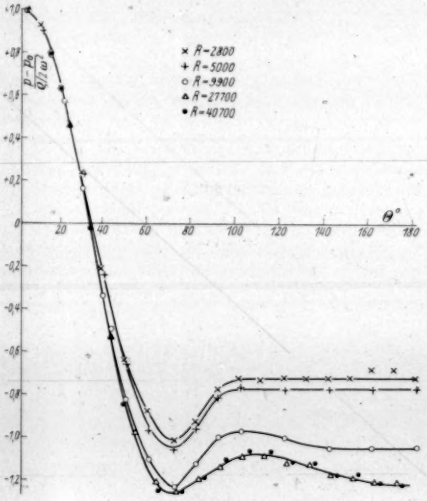


Fig. 12.

welche die Tollmienschen Rechnungen auf Grund des Prandtlschen Mischungswegansatzes ergeben.

Um die entsprechenden Zusammenhänge für kleinere R zu klären, ist zunächst notwendig, den Verlauf jenes Übergangsgebietes, für das wir im folgenden die Bezeichnung „Vermischungsgebiet" beibehalten wollen*), experimentell zu bestimmen. Dieses Vermischungsgebiet ist dadurch gekennzeichnet, daß in ihm die Geschwindigkeit von einem konstanten Wert der äußeren Strömung auf Null oder zumindest auf einen sehr kleinen Wert im Totwasser absinkt. Da in diesem ein bestimmter statischer Unterdruck herrscht, so

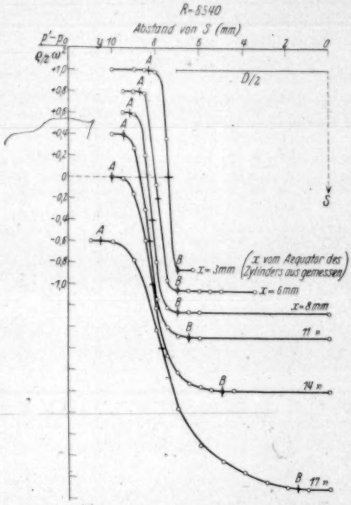


Fig. 13.

wird die Druckanzeige eines Hakenrohres, das man von außen her durch die Vermischungszone ins Totwasser verschiebt, von konstanten Druckwerten durch ein Übergangsgebiet zu tiefer liegenden, sich übrigens ebenfalls konstant erweisenden Beträgen fortschreiten. Mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten, statische Drucke und damit Geschwindigkeiten in solchen Zonen richtig zu messen[10]), Schwierigkeiten, die in unserem Falle wegen der zu verwendenden kleinen Zylinderdurchmesser außerdem in anderer Weise vermehrt würden, beschränken wir uns im wesentlichen darauf, mit Hilfe von Druckmessungen, ausgeführt in der angedeuteten Weise, die Grenzen des Vermischungsgebietes festzustellen. (Eine Bemerkung über das Wesen der gemessenen Drucke siehe unten.) Der Druckverlauf wird hinter zwei Zylindern ($D = 1{,}4$ cm und 2,0 cm) auf Geraden y senkrecht zur Anströmrichtung, in verschiedenen Abständen x vom Zylinder bestimmt. Die Messungen werden ausgeführt in einem mittleren Querschnitt der, genau wie bei den früheren Versuchen, zwischen zwei Platten befestigten Zylin-

9) A. Fage und F. C. Johansen, The structure of vortex sheets. Phil. Mag. V, 417, 1928.

*) Jedoch ohne uns darauf festzulegen, daß wirklich eine turbulente Vermischung in ihm statthat.

10) Vgl. z. B. H. Schlichting, Über das ebene Windschattenproblem. Ing. Arch. 1. Bd, H. 5, 1930.

der. Zur Verwendung gelangt ein Pitotrohr, dessen vorderstes Stück aus einer kurzen Stahlkanüle besteht und das als Ganzes zur Vermeidung von Schwingungen besonders stabil und in der Zuführung strebenförmig ausgebildet ist. Die Neigungsunempfindlichkeit beträgt $\pm 10^0$. Gemessen wird gegen den Druck p_0 der ruhenden Luft. Die Verschiebung des Gerätes erfolgt mit einer außerhalb des Luftstromes befindlichen Vorrichtung, an deren Arm das Pitorrohr befestigt ist. Durch Nonius- und Lupenablesung ist die Einstellung in der y-Richtung auf 0,1 mm genau. Die Drucke werden in dieser Richtung in Abständen von 0,5 bzw. 1 mm abgelesen.

Fig. 13 enthält die für $R = 8540$ und $D = 1{,}4$ cm bis zur Symmetrieachse S durch den Mittelpunkt des Zylinders gemessenen Profile. (Die Symmetrie wurde durch besondere vollständige Messungen bestätigt.) Die Punkte A, in welchen der am Hakenrohr gemessene Druck

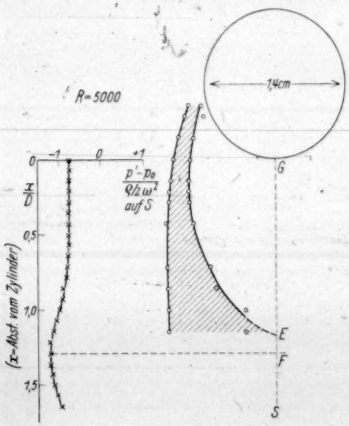


Fig. 14.

(er werde mit p' bezeichnet) abzunehmen beginnt, und die Punkte B, bei denen ein konstanter minimaler Wert erreicht ist, definieren wir nach den vorangegangenen Betrachtungen als die Grenzen des Vermischungsgebietes gegen die äußere Strömung und das Totwasser.

Da das Hakenrohr immer parallel zur ungestörten Strömung gerichtet ist, die örtliche Strömungsrichtung sich aber hinter dem Zylinder im allgemeinen ändern wird, so besteht die Möglichkeit, einer Verschiebung der Punkte A und B gegenüber ihrer Lage bei richtig angeströmtem Staurohr.

Durch Wiederholungsmessung mit einem 15^0 gegen die Anströmrichtung geneigten Staurohr konnte diese Verschiebung jedoch nicht festgestellt werden, kaum eine Änderung des Druckverlaufes. Im Totwasser selbst lieferten beide Messungen denselben konstanten Druckwert. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß die gemessenen Drucke im wesentlichen den Verlauf des Gesamtdruckes (bis auf eine Konstante) liefern.

Die Projektionen der Kurvenstücke A—B auf die y-Richtung (Fig. 13), d. h. die Breiten

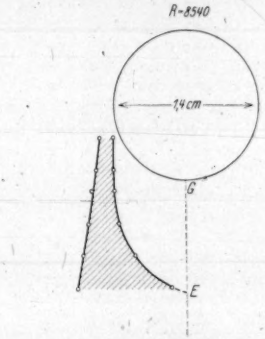


Fig. 15.

der Vermischungszone, aufgetragen für die verschiedenen Abstände x, liefern Bilder von deren Entwicklung, wie sie in Fig. 14—16 für drei verschiedene R bei $D = 1{,}4$ cm wiedergegeben sind.

Betrachten wir zunächst Fig. 14 für $R = 5000$. Das Vermischungsgebiet nimmt vom Zylinder aus zuerst nur langsam an Breite zu, wobei es etwas ausgebuchtet verläuft. Erst etwa $^1/_2$ D

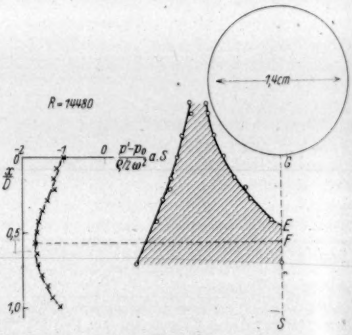


Fig. 16.

hinter dem Zylinder beginnt eine stärkere Verbreiterung, so daß reichlich im Abstand von einem Zylinderdurchmesser die Symmetrieachse S erreicht wird (E). Das durch die innere Grenzlinie definierte Totwassergebiet hat relativ große Ausdehnung.

In einer Nebenfigur ist der Druckverlauf in der Symmetrieachse S eingetragen. Es zeigt sich, daß p' zunächst, beim Zylinder anfangend, einen konstanten Wert besitzt, welcher mit dem an einem Zylinderbohrloch bei $\Theta = 180^0$ gemessenen übereinstimmt. (Vgl. Fig. 12, $R = 5000$ und Fig. 14.) Gleichfalls bei der Entfernung $\sim {}^1/_2 D$ anfangend nimmt p' aber in der x-Richtung ab. Der Druck hat also von dort ab innerhalb des Totwassers auf einer Geraden y senkrecht zu x zwar denselben Wert (Fig. 13), für verschiedene x ist dieser aber verschieden. Man bemerkt, daß etwas stromabwärts vom Totwasserende E bei F ein Minimum erreicht wird.

Bei weiteren Auswertungen dieser Messungen verwenden wir das letzte Stück des Vermischungsgebietes, in Fig. 14 von etwa $x = 14$ mm ab, nicht, weil die Begrenzung gegen das Totwasser wegen ziemlich starker Druckschwankungen in diesem Gebiet nicht sehr sicher ist.

Vergleichen wir jetzt Fig. 14—16 untereinander, so können wir folgendes Resultat feststellen: mit wachsendem R geht das Totwasser von einem langen, ausgebuchteten Gebiet in ein kleines, spitzer zulaufendes über, oder anders

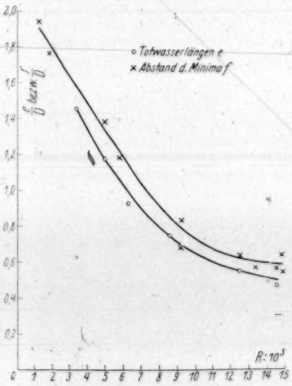


Fig. 17.

ausgedrückt, die Stelle der beginnenden merklichen Verbreiterung der Vermischungszone bewegt sich mit wachsendem R stromaufwärts. Je näher sie dem Äquator kommt, desto keilförmiger und symmetrischer wird deren Gehalt.

Als Maß für diese Änderung der Strömungsform sind in Fig. 17 die durch die Punkte E definierten Totwasserlängen e aller ausgeführten Messungen in Abhängigkeit von R dimensionslos aufgetragen. Man sieht, daß mit wachsendem R diese Längen einem konstanten Wert von $e \sim D/2$ zustreben, d. h. die Strömungsform nähert sich einer im wesentlichen gleichbleibenden Gestalt, wie dies auf Grund der Druckverteilungs- und Widerstandsmessungen zu erwarten war. Nach kleinen R zu ist innerhalb unseres Meßbereiches keine Änderung des nahezu linearen Kurvenanstieges festzustellen.

Gleichzeitig sind in Fig. 17 Abstände f der oben erwähnten Druckminima, die genauer als e zu messen sind, eingetragen. Der parallele Verlauf beider Kurven zeigt, daß Änderungen von f ebenfalls ein Maß für die Umformung der Strömung darstellen: Wir werden uns das in einer späteren Untersuchung zunutze machen.

2. Diskussion der Messungen.

In diesem Abschnitt soll geprüft werden, welche Gesetzmäßigkeiten die experimentell bestimmten Änderungen der Vermischungszonen befolgen. Es liegt bereits bei der näheren Betrachtung der Fig. 14—16 die Vermutung nahe,

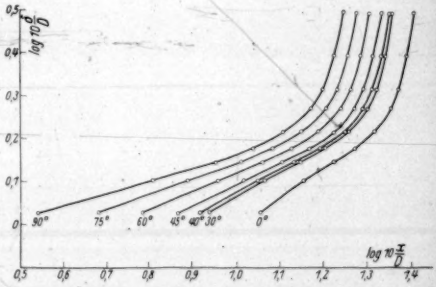


Fig. 18.

daß diese Gebiete sich etwa in ähnlicher Weise wie laminare Grenzschichten nach einem bestimmten Gesetz verbreitern. Wollen wir zeigen, daß sich die gemessene Entwicklung als Potenzgesetz, also in der Form $\frac{\delta}{D} = \text{const} \left(\frac{x}{D}\right)^n$ (δ = Breite des Vermischungsgebietes, x = Koordinate in der Strömungsrichtung) schreiben läßt, so können wir über den Nullpunkt, von dem aus die x gezählt werden, frei verfügen, weil er durch die Messungen noch nicht festgelegt ist. In Fig. 18 ist für die Messung $R = 3540$ $\frac{\delta}{D}$ als Funktion von x/D logarithmisch aufgetragen, wobei für die einzelnen Kurven x von den Stellen $\Theta = 0^0, 30^0, 40^0, 45^0, 60^0, 75^0, 90^0$ aus gemessen wurde. Es zeigt sich zwar, daß kein einheitliches Potenzgesetz besteht, weil in keinem Falle alle Punkte auf einer Geraden liegen, daß ein solches aber bei kleinen x anfangend am längsten für den

Nullpunkt $\Theta = 45^0$ gilt. Die gleichen Verhältnisse treten bei den anderen Messungen, wenn auch nicht so deutlich, in Erscheinung. (Das Stück, welches anfänglich geradlinig verläuft, wird mit steigendem R immer kürzer.) Dies ist

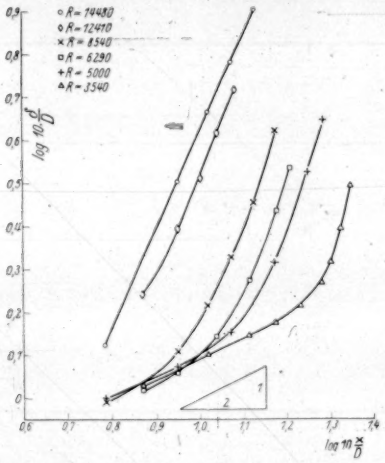


Fig. 19.

aus Fig. 19 zu erkennen, in der alle Messungen mit dem Nullpunkt $\Theta = 45^0$ eingetragen sind. Nach ihr gilt für genügend kleine R und x

$$\frac{\delta}{D} = A \sqrt{\frac{x}{D}}. \qquad (8)$$

Von bestimmten, für die einzelnen Messungen verschiedenen x und δ ab tritt eine stärkere Verbreiterung des Vermischungsgebietes ein, als sie dieser Beziehung entspricht, und die Entwicklung befolgt schließlich ein anderes Potenzgesetz mit bedeutend größerem Exponenten. In den Messungen bei hohen R tritt überhaupt nur diese zweite Form auf.

Nach der Grenzschichttheorie ist die Proportionalität zwischen δ und $\sqrt{x}$ bei konstanter Geschwindigkeit eine für alle laminaren Grenzschichten gültige Beziehung. Wenn diese auch für eine „abgelöste Grenzschicht", als welche man das Vermischungsgebiet auffassen kann, besteht, so deutet das auf die Erhaltung der Laminarität hin. Wir schließen deshalb, daß innerhalb der Vermischungszone die Strömung bis zu gewissen kritischen x und δ laminar ist. Bei Überschreitung dieser Werte müssen dann entweder der Beginn von Turbulenz oder irgendwelche nicht laminare Vorgänge angenommen werden, die mit der Bildung von Wirbelstraßen, welche beim Zylinder als Übergangsform zu reiner Turbulenz auftreten, zusammenhängen. Die so definierte kritische Stelle nähert sich mit wachsendem R dem Äquator des Zylinders. Sie erreicht ihn schätzungsweise bei Beginn des quadratischen Gebietes*).

Nach den Druckmessungen (Fig. 13) beginnen die Störungen vermutlich auf der Totwasserseite des Vermischungsgebietes, weil hier zuerst die Verbreiterung einsetzt. Wir wollen diese Einzelheit außer acht lassen und nur annehmen, daß bei einer kritischen Stelle das Vermischungsgebiet aufhört, durchgehend laminar zu sein.

Zur Kennzeichnung der „kritischen Stellen" eignet sich besser eine Darstellung, die Fig. 20 wiedergibt. Hier sind x und δ dimensionslos gemacht durch Multiplikation mit dem zugehörigen Quotienten $\frac{w}{\nu}$, d. h. es sind Reynoldssche Zahlen, bezogen auf δ und x (R_δ bzw. R_x) logarithmisch aufgetragen. Parameter der Einzelkurven ist wieder R. Bemerkenswert an dieser Darstellung ist, daß, grob betrachtet, alle Messungen in einen Kurvenzug zusammenfallen.

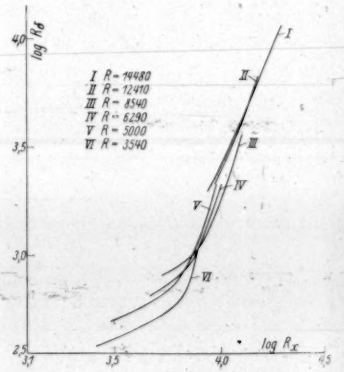


Fig. 20.

Das Vermischungsgebiet ist also wesentlich durch R_δ oder R_x charakterisiert. Für kleine R_δ und kleine R_x tritt die Beziehung (8) in der Form

$$R_\delta = B \sqrt{R_x} \qquad (9)$$

wieder auf, wobei aber die Konstante B für die einzelnen Meßreihen verschieden ist. Die kritischen Punkte machen sich durch entsprechend

*) Dies steht in Einklang mit Fage und Johansen (Kapitel IV, 1) und läßt vermuten, daß an der kritischen Stelle zumindest dann reine Turbulenz auftritt, wenn sie in Äquatornähe kommt.

definierte kritische Zahlen $R_{\delta\,\text{krit.}}$ und $R_{x\,\text{krit.}}$, bei denen also Abweichung von (9) beginnt, bemerkbar. Sie sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle IV.

$R_{\delta\,\text{krit.}}$ und $R_{x\,\text{krit.}}$ in Abhängigkeit von R.

Kurve	R	w cm/sec	D cm	$R_{\delta\,\text{krit.}}$	$R_{x\,\text{krit.}}$
I	14480	1510	1,4	—	—
II	12410	857	2,0	—	—
III	8540	897	1,4	900	6000
IV	6290	434	2,0	730	5600
V	5000	518	1,4	650	5200
VI	3540	244	2,0	510	5000

Die kritischen Zahlen weisen einen ungefähr linearen Gang mit R auf.

3. Versuche mit künstlicher Turbulenz.

Prandtl[11]) und Fage[12]) haben gezeigt, daß sich der Umschlag der laminaren Grenzschicht in eine turbulente bei hohen R weitgehend durch Drähte, die in die Grenzschicht gebracht werden, beeinflussen läßt. Es ist ähnliches für unser Gebiet Reynoldsscher Zahlen zu erwarten, wenn derartige Störungsquellen in den laminaren Teil der Vermischungszonen eingeführt werden, insbesondere eine Änderung der kritischen Zahlen. Im folgenden wird über Versuche berichtet, die den Einfluß sowohl auf den Gesamtwiderstand wie auf die Strömungsform feststellen sollen.

a) Widerstandsmessungen.

Es wird der Widerstand des Zylinders $D = 1{,}4$ cm mit der Waage gemessen, nachdem an dessen Äquator Drähte vom Durchmesser $d = 0{,}3$ mm befestigt sind. Die daraus gewonnenen Widerstandszahlen sind neben den Werten für den glatten Zylinder in Fig. 21 als Funktion von R dargestellt. Die Drähte bewirken, daß der Übergang von $R \sim 2000$ ab ins quadratische Gebiet nicht allmählich, sondern fast sprunghaft erfolgt. Bereits bei $R \sim 7000$ ist ein konstantes c_g erreicht*).

11) L. Prandtl, Über den Luftwiderstand von Kugeln. Gött. Nachr. 1914.

12) A. Fage und J. H. Warsap, The effects of turbulence etc. Aer. Res. Com. Rep. a. Mem. 1283, 1929.

*) Der konstante Koeffizient c_g für dieses Gebiet ist gegenüber dem entsprechenden Wert für den glatten Zylinder erhöht. Die Differenz verschwindet aber, wenn man $F = l(D + 2d)$ einführt. Die bei kleinen R vergrößerte Streuung der Meßpunkte beruht auf der Ungenauigkeit, mit der die Messung kleiner Widerstände ($\sim 2g$) verbunden ist.

b) Beeinflussung des Strömungsbildes.

Die Strömungsvorgänge bei künstlicher Turbulenz werden durch vereinfachte Messungen ermittelt. In Abschnitt 1 dieses Kapitels ist gezeigt, daß die Änderung der Strömungsform sich durch den Abstand f eines Druckminimums vom Zylinder kennzeichnen läßt (Fig. 17). Nachdem wir uns

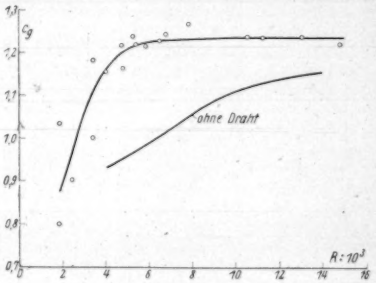


Fig. 21.

durch eine vollständige Feldmessung überzeugt haben, daß die mit Drähten versehenen Zylinder Strömungsbilder liefern, welche Fig. 14—16 analog sind, und daß jene Druckminima an entsprechender Stelle auftreten, beschränken wir uns darauf, f/D in Abhängigkeit von R zu bestimmen. Der Vergleich mit Werten für den glatten Zylinder gestattet dann, Schlüsse auf den Einfluß der Drähte zu ziehen.

Gegenüber den Widerstandsmessungen gestaltet sich hier die Befestigung der Drähte einfacher, weil es genügt, wenn sie die vorgeschriebene Lage auf einem kurzen Zylinderstück einnehmen. Es sind deshalb verschiedene Drähte ($d = 0{,}1$ mm und $0{,}3$ mm), bei $\Theta = \pm 90^0$ und $\pm 65^0$ befestigt, gemessen worden. In Fig. 22, welche alle Ergebnisse enthält, ist der Übersicht wegen nur durch die Meßpunkte $d = 0{,}3$ mm, $\Theta = 90^0$, die den Widerstandsmessungen entsprechen, eine Kurve gezogen. Die Werte für $d = 0{,}3$ mm, $\Theta = 65^0$ und $d = 0{,}1$ mm, $\Theta = 65^0$ liegen in ihrer Nähe, sie zeigen also die gleiche beträchtliche Änderung gegenüber den am glatten Zylinder gemessenen. Kleiner ist die Abweichung nur für $d = 0{,}1$ mm, $\Theta = 90^0$. Offenbar liegt der Draht hier bereits zum großen Teil im Totraum zwischen Zylinder und Vermischungszone. Bei einer Befestigung desselben Drahtes in 0,2 mm Abstand vom Zylinder, wodurch er weiter in das Vermischungsgebiet hineingebracht wurde, erhält man f/D-Werte, die bei den übrigen liegen (s. Fig. 22).

Allgemein liefern die Messungen folgendes Ergebnis: Bei $R \sim 1000$ beginnen die Drähte

einen Einfluß auf die Strömungsform auszuüben, welcher darin besteht, daß mit wachsenden Reynoldsschen Zahlen sich die Abstände f stärker verkürzen als beim glatten Zylinder. Da die f-Werte den Totwasserlängen e auch beim drahtbewehrten Zylinder parallel gehen werden

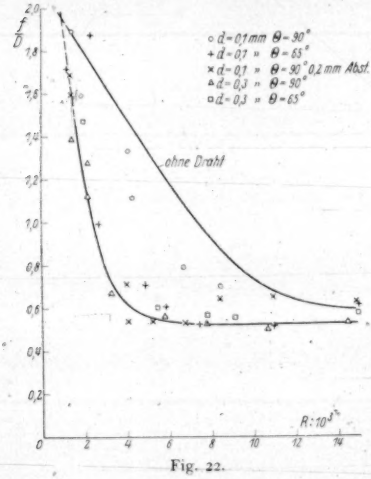


Fig. 22.

(analog zu Fig. 17), so bedeutet dies eine beschleunigte Verkürzung des Totwassers mit steigenden R. Der schnellere Übergang zu Verhältnissen, die für den glatten Zylinder im quadratischen Gebiet bestehen, geht also auch aus diesen Messungen hervor.

Zusammenfassung.

1. Es wird der Reibungswiderstand des Zylinders aus der Differenz zwischen Gesamt- und Druckwiderstand für Reynoldssche Zahlen zwischen 5000 und 41000 experimentell bestimmt. Die Messungen werden in einem freien Luftstrahl ausgeführt.

2. Der Reibungswiderstand ergibt sich bei $R = 5000$ zu 5 Proz. des Gesamtwiderstandes. Er nimmt mit wachsendem R ab und ist bei $R = 40000$ auf 2 Proz. abgesunken. Die Ergebnisse bestätigen die Gültigkeit der Thomschen Formel für die Reibungszahl des Zylinders (= Gesamtwiderstandszahl — Druckwiderstandszahl) im ganzen Meßbereich.

3. Die Druckanzeige eines Bohrloches, welches sich im Gebiet anliegender Grenzschicht in der Zylinderwand befindet, wird systematisch gefälscht. Die Fehlangabe ist proportional dem Lochdurchmesser und dem am Bohrloch herrschenden tangentiellen Druckgefälle.

4. Dem Anstieg der Widerstandszahlen von $R \sim 2000$ bis $R \sim 20000$ entspricht eine Änderung der Druckverteilungsform und eine Änderung des Strömungsbildes. Die Umformung der Strömung besteht in einer mit R fortschreitenden Verkleinerung des „Totwassers" (Definition s. S. 910). Diese steht in Zusammenhang mit der Annäherung einer kritischen Stelle an den Zylinder, die das Ende der Laminarität der Vermischungszone bezeichnet.

5. Es wird gezeigt, daß die Anwesenheit von Drähten in den laminaren Übergangsgebieten (künstliche Turbulenz) den Zylinderwiderstand und die Strömungsform beeinflußt, und zwar derart, daß der Übergang ins quadratische Gebiet mit wachsenden R schneller erfolgt als beim glatten Zylinder.

Die Untersuchungen wurden durchgeführt im Physikalischen Institut der Universität Leipzig, Abteilung für angewandte Mechanik und Thermodynamik. Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Schiller für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die vielen, ihren Fortgang fördernden wertvollen Ratschläge herzlichst zu danken, ist mir eine angenehme Pflicht. Mein bester Dank gilt ferner Herrn Assistent Dr. Hermann für die vielseitige Unterstützung sowie Herrn Mechaniker Hentsch für die sorgsame Ausführung der mechanischen Arbeiten.

(Eingegangen 31. Juli 1930.)

Über die Streuung von Röntgenstrahlen an Wasser.

Von E. Amaldi.

Die Streuung von Röntgenstrahlen an Flüssigkeiten hat erst in den letzten Jahren ihre Erklärung gefunden[1]). Bestrahlen wir eine Flüssigkeit mit monochromatischen Röntgenstrahlen, so zeigt das gestreute Licht unter verschiedenen Winkeln Intensitäts-Maxima und Minima. Diese Maxima und Minima haben ihren Ursprung in Interferenzerscheinungen, die von zweierlei Art sein können. Erstens interferieren die von den einzelnen Atomen innerhalb eines Moleküls gestreuten Strahlen und geben die sog. inneren Interferenzen[2]). Zweitens gibt die Zusammen-

1) Prins u. Zernike, Zeitschr. f. Phys. **41**, 184; Prins, Zeitschr. f. Phys. **56**, 617; Debye u. Menke, Physik. Zeitschr. **31**, 797, 1930; Ergebnisse der Technischen Röntgenkunde, Bd. II.

2) Debye, Physik. Zeitschr. **28**, 135, 1927; **31**, 419, 1930.

wirkung der von den Molekülen als ganzes gestreuten Strahlen Anlaß zu weiteren Interferenzen, den sog. äußeren Interferenzen[1]). Die Möglichkeit, zwischen diesen beiden Interferenzen zu entscheiden, liegt begründet in der Tatsache, daß im Fall eines Gases nur innere Interferenzen vorkommen[2]). Subtrahiert man von der Kurve der Intensität der Streuung an der Flüssigkeit die entsprechende, in geeigneter Weise korrigierte, Kurve des Dampfes, so erhält man die Intensitätskurve der äußeren Interferenzen.

Während die inneren Interferenzen über die gegenseitige Lage der Atome im Molekül Aufschluß geben können, sind die äußeren Interferenzen wesentlich bedingt durch die Anordnung der Moleküle in der Flüssigkeit. Im einfachen Falle des *Hg* (einatomige Flüssigkeit, zentrale Symmetrie!) ist es Debye und Menke gelungen, diese Anordnung durch eine Verteilungsfunktion zu charakterisieren. Definiert man nämlich eine Verteilungsfunktion W derart, daß $W\frac{dP_n}{V}\frac{dP_m}{V}$ die Wahrscheinlichkeit dafür darstellt, daß die Mittelpunkte der Moleküle n bzw. m in die Volumenelemente dP_n bzw. dP_m fallen (V ist das ganze Volumen der Flüssigkeit), so ist es möglich, aus diesem W die Intensität der Streuung zu berechnen.

Im Falle des *Hg* dürfen wir nun die Annahme machen, daß W nur vom Abstand der zwei Moleküle n und m abhängt. Dann wird die Rechnung besonders einfach und es ist auch möglich, aus der Intensität umgekehrt die Verteilungsfunktion zu berechnen. Es erhebt sich jetzt die Frage, ob es vielleicht auch möglich sein wird, eine ähnliche Rechnung durchzuführen für den Fall von Flüssigkeiten mit nicht kugelsymmetrischen Molekülen.

Von diesem Gesichtspunkte aus haben wir daher die Streuung des Wassers untersucht, wobei gleichzeitig die Frage beleuchtet werden sollte, ob sich eine Assoziation und ihre mögliche Änderung mit der Temperatur in der Streuung bemerkbar macht. Es mag gleich erwähnt werden, daß es in diesem Falle nicht gelungen ist, mit dem erwähnten Rechnungsverfahren zu einem endgültigen Resultate zu gelangen. Es wurde daher vorgezogen, noch eine zweite Deutungsmöglichkeit in Betracht zu ziehen und sie rechnerisch auszuwerten, worüber weiter unten das Nähere gesagt werden wird.

Die wichtigsten Arbeiten über Streuung an Wasser sind jene von Meyer[3]) und Stewart[4]); in beiden Arbeiten ist die Korrektur auf Absorption schwierig. Aus diesem Grunde wiederholten wir die Messungen: sie stimmen sehr gut mit den Resultaten der erwähnten Beobachter überein.

Die Streuung des Wassers in Dampfform ist von Gajewski[1]) gemessen worden und, wie es auch theoretisch zu erwarten ist, zeigt die Intensität keine Maxima: sie ist eine glatt abfallende Kurve. Man kann daher behaupten, daß das Wasser im flüssigen Zustande keine Maxima von inneren Interferenzen herrührend zeigen wird.

Die Apparatur zur Bestimmung der Streuung ist dieselbe, mit welcher Debye und Menke die

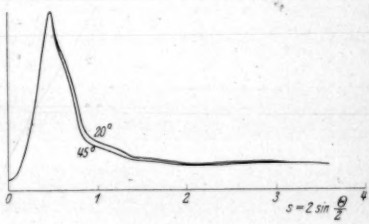


Fig. 1.

Streuung an *Hg* untersucht haben. Die wirkliche Intensität ist infolge der Absorption gefälscht um dem Faktor

$$\frac{1}{\mu}\frac{\sin(\Theta-\alpha)}{\sin\alpha+\sin(\Theta-\alpha)},$$

wo μ die Absorptionskonstante, α der Winkel, unter dem der Primärstrahl gegen die Flüssigkeitsoberfläche einfällt, Θ der Winkel, unter welchem man die Intensität mißt. In der Fig. 1 sind die experimentellen Kurven, korrigiert auf Absorption und Polarisation für zwei Temperaturen, 20° und 45° C, gezeichnet.

Als Strahlenquelle diente ein Ionenrohr Haddingscher Bauart. Die Aufnahmen wurden teils mit CuK_α ($\lambda = 1{,}539$), teils mit MoK_α ($\lambda = 0{,}71$), gemacht, um die Intensitätsverteilung über einen großen Bereich von $s = 2\sin\frac{\Theta}{2}$ messen zu können. Mit dieser Apparatur ist es möglich, die Intensität von 1° an zu messen. Um die Anwesenheit eines Vormaximum entscheiden zu können, wurden auch Aufnahmen gemacht mit CuK_α nach der Tropfenmethode[2]). Die Primärstrahlung wurde in diesem Versuch durch Reflexion an einem *NaCl*-Kristall monochromatisiert. Es konnte festgestellt werden, daß kein Vormaximum existiert. Mit dieser

1) Debye, l. c.
2) Debye, l. c.; Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 265, 1931.
3) Meyer, Ann. d. Phys. **5**, 701.
4) Stewart, Phys. Rev. **37**, 1—9.

1) Gajewski, Physik. Zeitschr. **32**, 219, 1931.
2) Thibaud u. Trillat, Zeitschr. f. Phys. **61**, 816, 1930; Trillat, Zeitschr. f. Phys. **64**, 191, 1930.

Tropfenapparatur wurden ferner Aufnahmen mit CuK_α, gefiltert durch eine *Ni*-Folie, 25 μ dick, gemacht; die Spannung war etwa 15 KV und der Strom 20 mA. Es wurde auf diese Art festgestellt, daß die so gefilterte Strahlung genügend monochromatisch war; daher wurden alle Aufnahmen mit CuK_α mit der Apparatur von Debye und Menke mit diesem Filter ausgeführt; die Aufnahmedauer beträgt 1 Stunde mit $\alpha = 15^0$, 5 Stunden mit $\alpha = 5^0$.

Die Aufnahmen mit MoK_α sind mit Monochromator gemacht. Ein Vergleich dieser Aufnahmen mit Aufnahmen mit *Zr*-Filter zeigt nämlich, daß diese Filterung für unseren Fall nicht genügend war. Mit der *Mo*-Antikathode betrug die Spannung etwa 28 KV, der Strom 20 mA; die Aufnahmen dauerten 10 Stunden.

Die Aufnahmen wurden mittels eines Zeissschen Registrierphotometers ausgewertet. Für die Bestimmung der Intensität wurden Intensitätsmarken benützt[1]). Schließlich muß man die experimentellen Ergebnisse noch für die Comptonstrahlung korrigieren. Die inkohärente Strahlung wurde nach Formeln von Debye berechnet[2]), wobei die Eigenfunktionen nach Slater[3]) benutzt wurden. In dieser Rechnung wurde der Comptoneffekt der zwei *H*-Atome vernachlässigt.

Diese Comptonkorrektur ist sehr wichtig, schon weil man mit ihrer Hilfe die Intensitäten, die ja nicht absolut gemessen sind, bei verschiedenen Temperaturen miteinander vergleichen kann. Dies wird ermöglicht durch die Tatsache, daß die Comptonstreuung von der Temperatur unabhängig ist. Um diese Korrektur praktisch auszuführen, muß man berücksichtigen, daß die Intensität der kohärenten Strahlung, dividiert durch den Atomformfaktor, für große Winkel sich einem konstanten Wert nähern muß. Dividiert man hingegen die experimentelle Kurve (d. h. die kohärente + inkohärente) durch den Atomformfaktor, so erhält man eine Kurve, die für große Winkel sehr rasch ansteigt. Von dieser Kurve müssen wir nun subtrahieren die Kurve der inkohärenten Streuung, dividiert durch den Atomformfaktor (in demselben Maßstab gezeichnet), und zwar muß man diese noch mit einem solchen konstanten Faktor multiplizieren (wegen der Unkenntnis der absoluten Intensität), daß die resultierende Kurve einem konstanten Grenzwerte zustrebt. Aus der Kurve für die eine Temperatur kann man diesen Faktor bestimmen, dann mit dessen Hilfe die 2. Kurve auf gleiche relative Intensität wie die 1. korrigieren. Leider ist diese Korrektur nicht sehr genau, so daß man nicht mit Sicherheit erkennen kann, ob die Intensität des ersten Maximum sich mit der Temperatur ein bißchen verändert; sicherlich kann man aber behaupten, daß eine solche eventuelle Veränderung sehr klein ist. Der Wert der Intensität für den Winkel Null wurde berechnet nach der Formel von Raman $I = \frac{RT}{V}\beta$[1]), wo β die Kompressibilität und V das Molarvolumen.

Mit den so korrigierten Kurven (Fig. 2 und 3) kann man nun versuchen, eine Verteilungsfunktion W im Debyeschen Sinne zu gewinnen;

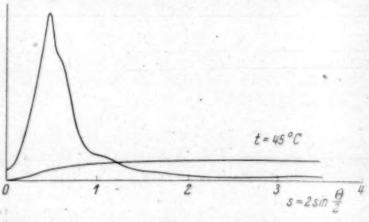


Fig. 2.

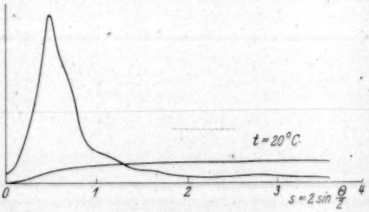


Fig. 3.

macht man in erster Näherung wieder die Annahme, daß diese Verteilungsfunktion nur vom Abstand zweier Moleküle abhängt, so erhält man eine Kurve, die ihr absolutes Maximum bei einem Wert von r kleiner als dem molekularen Durchmesser hat. Die Theorie ist also in dieser einfachen Form nicht anwendbar. Läßt man die Verteilungsfunktion W nicht nur vom gegenseitigen Abstand der Moleküle, sondern auch noch von ihrer gegenseitigen Orientierung abhängen, so werden die Rechnungen viel komplizierter und man erhält als Resultat eine Formel, die nicht mehr umkehrbar ist, d. h. man kann zwar immer aus W die Intensität berechnen, aber nicht umgekehrt.

Da also dieser Weg zu keinem Ziele führt, erinnern wir uns der Methoden, die bei der Streuung an Kristallen sich bewährt haben: Während

1) Bewilogua, l. c.
2) Bewilogua, Physik. Zeitschr. **32**, 740, 1931.
3) Slater, Phys. Rev. **36**, 51, 1930.

1) C. V. Raman u. K. R. Ramanottren. Proc. Ind. Assoc. for. Cult. Science **8** (2), 127, 1923; Prins, Naturw. Mai 1931.

man einerseits die gestreute Intensität eines Kristalles als Summe der gestreuten Intensitäten der einzelnen Atome berechnet hat, kann man andererseits den Kristall als eine gewisse Verteilung von Elektronen ansehen, aus der man dann die Intensität berechnen kann[1]). Die Endformel, die man so erhält, gestattet es, aus der Intensität die Dichteverteilung der Elektronen zu berechnen.

Die bisher besprochene Theorie der Flüssigkeiten entspricht der ersten Methode für Kristalle. Wir wollen nun die zweite Methode auf die Flüssigkeiten anwenden. Das Problem ist analog dem, das Brillouin[2]) für sichtbares Licht und Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Punktes gelöst hat.

Denken wir uns die Flüssigkeit in einem Kubus von der Seite a und sei $\nu\,(x, y, z, t)$ die Dichte der Elektronen: x, y, z seien die Koordinaten des Raumpunktes in einem kartesischen System mit dem Nullpunkt in der Mitte des Kubus und den Achsen parallel zu der Seite des Kubus. Entwickeln wir die Dichte der Elektronen in eine Fourierreihe in x, y, z:

$$\nu(x,y,z,t) = \sum_{n_1 n_2 n_3} c_{n_1 n_2 n_3}(t)\, e^{\frac{2\pi i}{a}(n_1 x + n_2 y + n_3 z)} \qquad (1)$$

$$= \sum c_{n_1 n_2 n_3}(t)\, e^{\frac{2\pi i}{\Lambda_n}(\alpha_n x + \beta_n y + \gamma_n z)}$$

wo

$$\frac{n_1}{a} = \frac{\alpha_n}{\Lambda_n};\ \frac{n_2}{a} = \frac{\beta_n}{\Lambda_n};\ \frac{n_3}{a} = \frac{\gamma_n}{\Lambda_n};\ \alpha_n^2 + \beta_n^2 + \gamma_n^2 = 1.$$

Die von unserem Kubus gestreute Amplitude zur Zeit t ist

$$A(t) = \sum_{n_1 n_2 n_3} c_{n_1 n_2 n_3}(t) \int_{-\frac{a}{2}}^{+\frac{a}{2}} \iiint e^{\frac{2\pi i}{\Lambda_n}(\alpha_n x + \beta_n y + \gamma_n z)}\, e^{i k (\mathfrak{s}\,\mathfrak{r})}\, dx\, dy\, dz, \qquad (2)$$

wo $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen; $\mathfrak{s} = \mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0$, wo $\mathfrak{S}_0$ und $\mathfrak{S}$ Einheitsvektoren in den Richtungen der Primär- und der gestreuten Strahlung sind: $s = |\mathfrak{s}| = 2 \sin \frac{\Theta}{2}$.

Wertet man die Integrale aus, so erhält man

$$A(t) = a^3 \sum_{n_1 n_2 n_3} c_{n_1 n_2 n_3}(t)\, \frac{\sin \pi\left(\frac{\alpha_n}{\Lambda_n} + \frac{s_x}{\lambda}\right) a}{\pi\left(\frac{\alpha_n}{\Lambda_n} + \frac{s_x}{\lambda}\right) a}\, \frac{\sin \pi\left(\frac{\beta_n}{\Lambda_n} + \frac{s_y}{\lambda}\right) a}{\pi\left(\frac{\beta_n}{\Lambda_n} + \frac{s_y}{\lambda}\right) a}\, \frac{\sin \pi\left(\frac{\gamma_n}{\Lambda_n} + \frac{s_z}{\lambda}\right) a}{\pi\left(\frac{\gamma_n}{\Lambda_n} + \frac{s_z}{\lambda}\right) a} \qquad (3)$$

und wenn wir setzen

$$\sigma_1 = \frac{s_x}{\lambda} a,\ \sigma_2 = \frac{s_y}{\lambda} a,\ \sigma_3 = \frac{s_z}{\lambda} a$$

$$A(t) = a^3 \sum_{n_1 n_2 n_3} c_{n_1 n_2 n_3}(t)\, \frac{\sin \pi(\sigma_1 + n_1)}{\pi(\sigma_1 + n_1)}\, \frac{\sin \pi(\sigma_2 + n_2)}{\pi(\sigma_2 + n_2)}\, \frac{\sin \pi(\sigma_3 + n_3)}{\pi(\sigma_2 + n_3)}. \qquad (3')$$

Beobachten wir die Streuung in einer solchen Richtung, daß

$$\frac{\alpha_n}{\Lambda_n} = -\frac{s_x}{\lambda},\ \frac{\beta_n}{\Lambda_n} = -\frac{s_y}{\lambda},\ \frac{\gamma_n}{\Lambda_n} = -\frac{s_z}{\lambda}, \qquad (4)$$

so ersehen wir ohne weiteres aus (3), daß einen großen Beitrag zur Amplitude nur der Term der Reihe charakterisiert durch $\alpha_n, \beta_n, \gamma_n, \Lambda_n$ geben wird; alle anderen Terme werden viel kleiner sein.

Quadrieren und summieren wir jetzt (4), so wird:

$$\frac{1}{\Lambda_n^2} = \frac{s^2}{\lambda^2} \text{ d. h. } \lambda = 2\Lambda_n \sin\frac{\Theta}{2}. \qquad (5)$$

(4) und (5) sagen aus, daß in der Richtung $\mathfrak{s}$ nur der Term der Entwicklung von $\nu\,(x, y, z, t)$ viel streut, der der Braggschen Bedingung genügt, wobei Λ_n die Rolle des Netzebenenabstandes spielt.

Betrachten wir den Raum der n_1, n_2, n_3, der in Fig. 4 der Einfachheit halber zweidimensional gezeichnet ist, und legen wir $\mathfrak{f}_0 = \mathfrak{S}_0 \frac{a}{\lambda}$, $\mathfrak{f} = \mathfrak{S}\frac{a}{\lambda}$, so sehen wir, daß, bei festgehaltenem $\mathfrak{S}_0$, nicht alle Richtungen von $\mathfrak{S}$ einem großen Wert der Amplitude entsprechen: man findet große Amplitude nur dann, wenn P ganzzahlige Koordinaten hat. In Wirklichkeit ist der Radius dieser Kugel sehr groß $\left(\frac{a}{\lambda}\right)$ und diese Punkte großer Amplitude sind sehr nahe beisammen.

Um die Intensität zu berechnen, müssen wir nun (3′) quadrieren und den Mittelwert über die

1) Compton, X Rays and Electrons, S. 151.
2) Brillouin, Journ. de Phys. 1914.

Zeit bilden; wir erhalten

$$I = a^6 \sum_{n_1 n_2 n_3} \sum_{m_1 m_2 m_3} \overline{c_{n_1 n_2 n_3}(t)\, c_{m_1 m_2 m_3}(t)} \cdot \frac{\sin\pi(\sigma_1+n_1)}{\pi(\sigma_1+n_1)} \cdot \frac{\sin\pi(\sigma_1+m_1)}{\pi(\sigma_1+m_1)} \cdot \frac{\sin\pi(\sigma_2+n_2)}{\pi(\sigma_2+n_2)} \cdot \frac{\sin\pi(\sigma_2+m_2)}{\pi(\sigma_2+m_2)} \cdot \frac{\sin\pi(\sigma_3+n_3)}{\pi(\sigma_3+n_3)} \cdot \frac{\sin\pi(\sigma_3+m_3)}{\pi(\sigma_3+m_3)}. \quad (6)$$

Wir wollen nun zwei Sachen berücksichtigen; wir haben bis jetzt davon abgesehen, daß die Primärstrahlung nicht streng parallel ist und daß

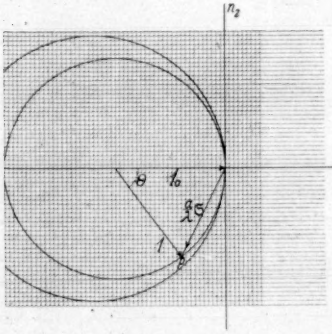


Fig. 4.

wir nicht von einer einzigen Fortpflanzungsrichtung, sondern von einem kleinen Raumwinkel Ω sprechen müssen. Ferner ist die Strahlung nicht streng monochromatisch: die Primärstrahlung hat in Wirklichkeit einen kleinen Frequenzbereich, sagen wir von $\varkappa - \varepsilon$ bis $\varkappa + \varepsilon$ $\left(\varkappa = \frac{1}{\lambda}\right)$.

Die Folge der ersten Überlegung wird sein, daß der Punkt P sich auf einer kleinen Fläche der Kugel bewegen kann; die Folge der zweiten Überlegung wird sein, daß der Radius der Kugel alle Werte zwischen $a(\varkappa - \varepsilon)$ und $a(\varkappa + \varepsilon)$ annehmen kann.

Um die wirkliche Intensität zu berechnen, muß man daher den Ausdruck (6) mit $d\Omega\, d\varkappa$ multiplizieren und über die entsprechenden Gebiete integrieren.

Da diese Variablen unbequem sind, wählen wir als unabhängige Variabeln σ_1, σ_2, σ_3: es ist dann[1])

$$d\varkappa\, d\Omega = \frac{2\lambda^2}{a^2 s^2}\, d\sigma_1\, d\sigma_2\, d\sigma_3.$$

1) Debye, Ann. d. Phys. **43**, 49, 1914.

Das Gebiet, über welches wir integrieren müssen, ist ein kleines Volumen zwischen den zwei Kugeln vom Radius $a(\varkappa - \varepsilon)$ und $a(\varkappa + \varepsilon)$ und der Breite Ω.

Wir können aber ohne großen Fehler von $-\infty$ bis $+\infty$ integrieren, da man leicht aus der Form des Integranden erkennen kann, daß er außerhalb der Grenzen genügend rasch verschwindet. So erhalten wir

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin\pi(n_1+\sigma_1)}{\pi(n_1+\sigma_1)} \cdot \frac{\sin\pi(m_1+\sigma_1)}{\pi(m_1+\sigma_1)}\, d\sigma_1 = \frac{\sin(n_1-m_1)}{n_1-m_1} = \delta_{n_1 m_1}.$$

Eine einfache Symmetriebetrachtung zeigt, daß $\overline{c^2}_{n_1 n_2 n_3}$ konstant auf der Kugel vom Radius $\sqrt{n_1^2+n_2^2+n_3^2} = \frac{a}{\Lambda_n}$ ist: d. h. $\overline{c^2}$ hängt nur von Λ_n ab. Wir können dann für die Intensität in einer Richtung $\bar{s}$ schreiben

$$I(s) = 2\frac{V}{s^2}\lambda^2 \overline{c^2_\Lambda}, \text{ wo } \Lambda = \frac{\lambda}{s}. \quad (7)$$

Aus (7) kann man den Mittelwert der Intensität der Schwankungen $\overline{c^2}$ von verschiedener Periodizität Λ berechnen. In Fig. 5 sind die Kurven von $\overline{c^2}$ für Wasser bei 20° und 45° C gezeichnet; in derselben Figur ist noch vergleichsweise die entsprechende Kurve des Hg, nach (7) von Herrn Menke aus eigenen Experimenten berechnet, gegeben. Um den Sinn dieser Kurven besser zu verstehen, wollen wir uns jetzt die Resultate der entsprechenden Theorie für Kristalle kurz ins Gedächtnis zurückrufen. Im Falle der Kristalle ist die Dichte der Elektronen von der Zeit unabhängig, daher kann man aus den experimen-

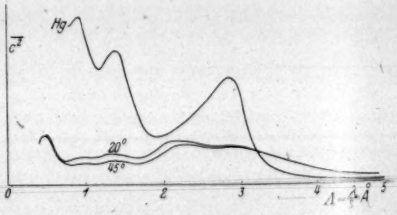


Fig. 5.

tellen Kurven ohne weiteres die Schwankungsamplitude berechnen. Wenn wir der Einfachheit halber nur nach der Verteilung der Elektronen in einer Richtung senkrecht zu einer bestimmten Ebene des Gitters fragen[1]), so wird die Reihen-

1) Compton, l. c.

entwicklung nur von einer Variabeln abhängen. Man findet so, daß dann der Koeffizient c_n dieser Entwicklung proportional ist der Amplitude A_n der n-ten Ordnung. Die Periodizitäten in einem Kristall, die zu großen Intensitäten Anlaß geben, sind diejenigen mit $\Lambda = \frac{d}{n}$, wo d die Gitterkonstante und n eine ganze Zahl ist. Die Kurve der c_n oder der c_n^2, wird daher aus unendlich vielen diskontinuierlich verteilten Punkten bestehen; die Periodizitäten im Kristalle sind so vollständig definiert und der Kristall ist durch diese Periodizitäten charakterisiert. Im Fall des *Hg* zeigt es sich, daß diese ausgesprochenen Periodizitäten noch nicht, wie man vielleicht erwarten könnte, vollkommen verwaschen sind. Die diskontinuierlich verteilten Punkte sind in mehr oder weniger deutliche Maxima einer kontinuierlichen Kurve übergegangen; diese Maxima entsprechen einem: $\Lambda = \frac{d}{n} = \frac{2{,}85}{n}$. *Hg* steht also noch in einer gewissen Analogie zu einem Kristall, was auch mit den früheren Befunden von Debye und Menke in Übereinstimmung steht.

Im Falle des Wassers hingegen ist die Deutung der charakteristischen Kurve nicht einfach. Maxima und Minima stehen nicht mehr in eindeutiger Beziehung zu einfachen Periodizitäten im Wasser. Dadurch ist auch eine genaue Deutung des Temperatureffektes im Sinne von Assoziationserscheinungen u. ä. unmöglich. Man kann lediglich sagen, daß die Schwankungsintensität zwischen 0,5 und 2,90 Å mit höherer Temperatur kleiner wird.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß eine geringe Veränderung der Molekularsymmetrie bereits sehr komplizierte Verhältnisse hervorruft und eine endgültige Deutung der Flüssigkeitsinterferenzen im Sinne einer Zuordnung zu einer bestimmten Molekularanordnung noch nicht zuläßt.

Herrn Prof. Debye bin ich für die gastfreundliche Aufnahme in seinem Institute und besonders für die Anregung zu dieser Arbeit und seine stets fördernde Hilfe zu sehr großem Danke verpflichtet. Auch der „Opera Alberoni" von Piacenza möchte ich für die Gewährung eines Studienstipendiums meinen ergebenen Dank aussprechen.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität, August 1931.

(Eingegangen 17. August 1931.)

Dispersion der Leitfähigkeit einiger wäßriger und nichtwäßriger Elektrolytlösungen[1].

Von H. Gaertner.

Einleitung.

In der Verteilung der Ionen einer Elektrolytlösung herrscht eine gewisse Regelmäßigkeit, die man nach Debye und Hückel (1)[2]) dadurch beschreiben kann, daß man jedes Ion von einer Ionenwolke entgegengesetzt gleicher Ladung umgeben denkt. Stellt man sich die Ionen zunächst ungeladen vor und dann plötzlich mit Ladung versehen, so benötigt die Ionenwolke zu ihrer Entstehung aus dem regellosen Zustand eine gewisse endliche Zeit, die durch die sogenannte Relaxationszeit gemessen wird. Wenn eine Gleichspannung an den Elektrolyten gelegt wird, so wird diese Ionenwolke dissymmetrisch. Diese dissymmetrische Ladungsverteilung übt nach den Vorstellungen von Debye auf das sich bewegende Ion eine bremsende Kraft, die sogenannte Relaxationskraft aus. Zu dieser kommt als zweite hemmende Wirkung die sogenannte Elektrophoretische Kraft. Letztere wird dadurch hervorgerufen, daß sich die Ionenwolke in entgegengesetzter Richtung wie das Ion bewegt, dadurch das Lösungsmittel mitnimmt und auf diese Weise die Stokessche Reibungskraft vermehrt.

Beide Kräfte bewirken, daß die Äquivalentleitfähigkeit eines starken Elektrolyten von ihrem Werte bei unendlicher Verdünnung, wo die Ionenkräfte noch nicht wirken können, für endliche Konzentrationen abnimmt auf den konzentrationsabhängigen Wert: $\Lambda = \Lambda_\infty - \Lambda_I - \Lambda_{II}$. Hier bedeutet Λ_I die Verminderung durch die Relaxationskraft, Λ_{II} den Abfall durch die Elektrophorese.

Legt man an den Elektrolyten eine Wechselspannung solcher Frequenz, daß die Schwingungszeit die Größenordnung der Relaxationszeit hat, so wird nach Debye und Falkenhagen (2) die Dissymmetrie der Ionenwolke zum Teil aufgehoben und dadurch die Relaxationskraft vermindert. Die Leitfähigkeit steigt daher bei der Messung mit Hochfrequenz an. Durch die Messungen von Sack und Brendel (3) in wäßrigen Lösungen wurden die Rechnungen von Debye und Falkenhagen (2) experimentell bestätigt, und zwar war die Übereinstimmung quantitativ recht gut.

In der vorliegenden Arbeit sollten mit der Brendelschen Apparatur zunächst einige ergänzende Messungen in wäßrigen Lösungen vor-

1) Zum Teil vorgetragen auf der Gauvereinstagung in Jena am 31. Mai 1931.

2) Ziffern in Klammern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß der Arbeit.

genommen werden. Die kürzeste Welle der vorliegenden Apparatur, bei der noch mit brauchbarer Genauigkeit gemessen werden konnte, lag etwa bei 15 Meter. Sie konnte nur einen Bruchteil des Relaxationseffektes in wäßrigen Lösungen aufheben, da in diesen die Relaxationszeit zu klein ist. Um größere Effekte zu erzielen, wurde im folgenden weiter versucht, Messungen in Glyzerin anzustellen. Denn im Glyzerin ist die Relaxationszeit der Ionenwolke wesentlich größer, da Glyzerin je nach seiner Temperatur eine um zwei bis drei Zehnerpotenzen größere Zähigkeit als Wasser hat.

Die theoretischen Formeln von Debye und Falkenhagen sind nur gültig für schwache Konzentrationen. Experimentelles Material über stärkere Konzentrationen in Wasser zu gewinnen war nicht möglich, da die Relaxationszeit mit wachsender Konzentration immer weiter abnimmt, so daß die 15 Meterwelle immer unwirksamer wird. Andererseits war es doch interessant zu erfahren, ob auch bei stärkeren Konzentrationen noch Ionenkräfte tätig sind, die den weiteren Abfall der Äquivalentleitfähigkeit bewirken. Durch die große Relaxationszeit in Glyzerin wurde es möglich, auch konzentriertere Lösungen zu untersuchen und hierüber Aufschluß zu gewinnen. Wie im folgenden gezeigt wird, traten im Glyzerin über hundertmal stärkere Effekte als in wäßrigen Lösungen auf, ein Beweis für die große Bedeutung der Ionenkräfte in elektrolytischen Lösungen.

Messungen an wäßrigen Lösungen.

Zur Ergänzung der Messungen von Sack und Brendel (3) wurden einige Untersuchungen an wäßrigen Lösungen angestellt bei einer

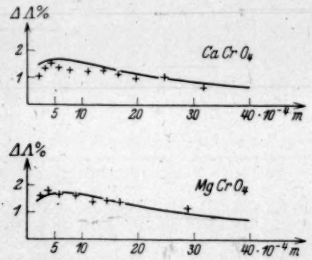


Fig. 1.

Temperatur $t = 18^0$ C und einer Wellenlänge $\lambda = 15{,}5$ m. Als Bezugselektrolyt diente wie bei (3) *KCl*. Die Berechnung der theoretischen Effekte wurde durchgeführt mit den Formeln von Debye und Falkenhagen (2). Der theoretische Relativeffekt gegen *KCl* wurde dadurch berechnet, daß der für *KCl* theoretisch zu erwartende Effekt vom theoretischen Effekt des jeweiligen Elektrolyten abgezogen wurde.

An zwei-zweiwertigen Salzen waren von Brendel Sulfate gemessen worden. Als Ergänzung wurden zwei Chromate untersucht, nämlich $CaCrO_4$ und $MgCrO_4$. Die Meßergebnisse zeigt Fig. 1. Als Abszisse ist die Konzentration *m* der Lösung aufgetragen in Mol pro Liter und als Ordinate die prozentuale relative Leitfähigkeitsänderung gegenüber *KCl*. Der theoretisch zu erwartende Effekt wird durch die ausgezogene

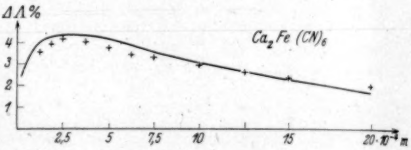


Fig. 2.

Kurve dargestellt. Wie man sieht, weichen die Meßpunkte von den theoretischen Werten nur unwesentlich ab, ein Resultat, das Brendel auch bei den Sulfaten gefunden hatte.

Als nächstes Salz wurde das zwei-vierwertige $Ca_2Fe(CN)_6$ untersucht. Das vierwertige Ferro-Zyanid-Ion in Verbindung mit den zweiwertigen *Ca*-Ion ließ theoretisch einen größeren Effekt erwarten. In der Tat betrug der maximal gemessene Effekt bei diesem Salz vier Prozent, gegen etwa 1,7 Proz. bei den Chromaten. Die Meßpunkte liegen wiederum der theoretischen Kurve ziemlich nahe. Siehe Fig. 2. Als letztes Salz wurde in wäßriger Lösung das Tetramethylammoniumpikrat $N(CH_3)_4 \cdot H_2OC_6(NO_2)_3$ untersucht, da die Untersuchung von Interesse war für Messungen, die im hiesigen Institut angestellt sind und die demnächst veröffentlicht werden sollen. Dieses ein-einwertige Salz besteht aus zwei ziemlich voluminösen Ionen, deren Beweglichkeiten relativ klein sind, so daß die Relaxationszeit größer als für *KCl* ist. Es wurden allerdings in der Literatur keine Niederfrequenzmessungen über dieses Salz gefunden, so daß es nicht möglich war, den theoretischen Effekt zu berechnen. Dagegen sind nach Walden (4) die Beweglichkeiten für das Tetraäthylammoniumpikrat $N(C_2H_5)_4 \cdot OH_2C_6(NO_2)_3$ bekannt, die nicht allzu verschieden von denen des benutzten Salzes sein werden. Diese Beweglichkeiten wurden deshalb der theoretischen Rechnung zugrunde gelegt. Es ergab sich dabei theoretisch ein maximaler Effekt von 0,3 Proz., der schon hart an der Grenze des meßbaren der benutzten Anordnung liegt. Fig. 3 zeigt trotz der Ungenauigkeit der

Messungen, daß auch bei diesem Salz, welches sich vom Bezugselektrolyten *KCl* nicht durch die Wertigkeit, sondern nur durch die Größe der

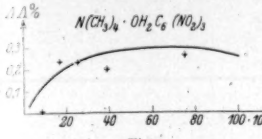


Fig. 3.

Ionenbeweglichkeiten unterscheidet, die Debye-Falkenhagenschen Formeln innerhalb des benutzten Konzentrationsbereiches zu richtigen Ergebnissen führen.

Messungen in nicht-wäßrigen Lösungen.

Bei den Messungen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln ist zu beachten, daß nach der Debye-Falkenhagenschen Dispersionstheorie (2) der Dispersionseffekt von der DK (Dielektrizitätskonstante) des benutzten Lösungsmittels abhängt. Es wächst die Relaxationszeit proportional der DK, d. h. mit abnehmender DK verschieben sich die Effekte nach kürzeren Wellenlängen. Dies Resultat ist unerwünscht, da ja eine feste Wellenlänge von 15,5 m vorgegeben ist, die schon bei den wäßrigen Lösungen zu groß war, um größere Effekte zu erzielen. Andererseits ist aber die Leitfähigkeitsverminderung infolge der Relaxationskraft: $\Lambda_I \sim \frac{1}{D^{1,5}}$ d. h. mit abnehmender DK steigt die Wirkung der Relaxationskraft stark an. Es war daher zu erwarten, daß z. B. bei Alkoholen, die ja eine wesentlich kleinere DK als Wasser haben, trotz der Abnahme der Relaxationszeit ein meßbarer Effekt gefunden werden würde.

Es wurden im folgenden Methylalkohol und besonders Glyzerin untersucht. Bei Glyzerin fällt die Abnahme der Relaxationszeit wegen der Abnahme der DK überhaupt nicht ins Gewicht; denn die Relaxationszeit ist im Gegenteil sehr viel größer als im Wasser wegen der enormen Zähigkeit. Ich möchte weiter bemerken, daß es für die vorliegende Untersuchung der Ionenkräfte in nichtwäßrigen Lösungsmitteln nicht auf vollkommene Wasserfreiheit des Lösungsmittels ankommt, die ja bei Alkohol und Glyzerin nur sehr schwer zu erreichen wäre. Es wurde sogar dem Glyzerin stets 4 Proz. Wasser zugesetzt, um die Messungen zu erleichtern, wie gleich erläutert werden wird.

Zunächst war versucht worden, einen Effekt in Äthylalkohol ($DK \sim 26$) festzustellen. Es gelang jedoch nicht, Lösungen zwei-zweiwertiger Salze genügender Leitfähigkeit herzustellen, so daß die Untersuchung aufgegeben wurde. Dagegen gelang es, in Methylalkohol ($DK \sim 30$) einen Effekt an $MgSO_4$ gegenüber KCl nachzuweisen. Eine $MgSO_4$-Lösung der Molarität 0,0715 hatte einen Effekt von 5,5 Proz. gegenüber KCl.

Als weiteres Lösungsmittel diente Glyzerin, das sehr viel größere Dispersionseffekte lieferte und daher genauer untersucht wurde. Bei diesen Messungen war ein Vergleich mit den theoretischen Formeln von Debye und Falkenhagen nicht möglich, da diese nur im Bereiche sehr verdünnter Lösungen gelten, während bei den vorliegenden Messungen schon wegen der geringen Ionenbeweglichkeit im zähen Glyzerin im allgemeinen Konzentrationen der Größenordnung von 0,1 molar verwandt werden mußten, wo die Formeln längst ihre Gültigkeit verloren haben. Hierzu kommt noch, daß über die Niederfrequenzleitfähigkeit zwei und höherwertiger Ionen in Glyzerin offenbar nur wenig bekannt ist, so daß die Beweglichkeiten Λ_∞ bei unendlicher Verdünnung, die zur Berechnung des theoretischen Effektes benötigt werden, auch nicht zur Verfügung stehen. Guy und Jones (5) und Davis und Jones (6) haben einige Niederfrequenzmessungen an ein-ein- und zwei-einwertigen Salzen in Glyzerin angestellt. Extrapoliert man z. B. für NH_4J aus diesen Messungen die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, so gewinnt man für $t = 25^0$ C: $\Lambda_\infty = 0{,}44$ gegen $\Lambda_\infty = 151{,}2$ in wäßriger Lösung. In Glyzerin ist die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung also etwa 344 mal kleiner als in Wasser, was hauptsächlich eine Folge der großen Zähigkeit des Glyzerins ist. Für das reine Lösungsmittel gaben Davis und Jones sie für $t = 25^0$ C zu $\eta = 5{,}826$ CGS. an, während sie für Wasser bei $t = 25$ nur $\eta = 0{,}00895$ CGS. beträgt, also 650 mal geringer ist als in Glyzerin. Ich berechnete dann aus den Debye-Falkenhagenschen Formeln für NH_4J-Lösungen gleicher Konzentration das Verhältnis der Relaxationszeiten in Wasser und Glyzerin. Dabei benutzte ich für Glyzerin bei $t = 25^0$ C und $\lambda = 15{,}5$ m eine DK von 41,5 nach den Messungen von Mizushima (7). Es ergab sich ein Verhältnis von etwa 181 : 1, d. h. bei gleicher Konzentration ist für NH_4J die Relaxationszeit der Ionenwolke in Glyzerin 181 mal größer. Die Verzerrung der Ionenwolke, die beim Anlegen eines Wechselfeldes dauernd vor sich geht, wird jetzt so sehr viel langsamer vollzogen, daß zu erwarten steht, daß die 15,5 m Welle sich im Glyzerin sehr viel wirksamer in der Aufhebung der hemmenden Ionenkräfte erweist und daher einen größeren Effekt erzielt. Und in der Tat wurden Effekte bis zu 500 Proz. gemessen, wäh-

rend der größte im Wasser gefundene Effekt beim $Ca_2Fe(CN)_6$ zu 4 Proz. gemessen war.

Als erste Substanz wurde eine 0,1 molare Lösung von $MgSO_4$ gegenüber KCl in doppelt destilliertem Kahlbaumglyzerin des spezifischen Gewichtes 1,26 untersucht und dabei ein Effekt von etwa 300 Proz. gefunden. Das heißt, zwei Lösungen von KCl und $MgSO_4$, die bei der 15,5 m Welle gleiche Hochfrequenzleitfähigkeit haben, die durch gleichen Resonanzausschlag angezeigt wird, unterscheiden sich um den Faktor 4 in der Niederfrequenzleitfähigkeit, d. h. die $MgSO_4$-Lösung hat niederfrequent einen viermal so großen Widerstand wie die KCl-Lösung.

Zwei Umstände erschwerten leider genaue Messungen in reinem Glyzerin.

a) Der große Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit, der etwa 6mal größer als in Wasser ist, d. h. gegen 12 Proz. beträgt. Er ist eine Folge des großen Temperaturkoeffizienten der Zähigkeit, die maßgebend für die Beweglichkeit der Ionen ist.

b) Mit der 15,5 m Welle befinden wir uns bei Glyzerin schon im Gebiete anomaler Absorption der Dipole. Denn die Dipole des Glyzerins benötigen eine gewisse Zeit zum Einstellen in die Feldrichtung und bei den schnellen Schwingungen von 15,5 m bildet sich schon eine Phasenverschiebung zwischen Polarisation und Feldstärke heraus, die zu einer Energieabsorption Veranlassung gibt (vgl. P. Debye, Polare Molekeln, Kap. 5). Diese anomale Dipolabsorption überlagert sich bei Hochfrequenz der normalen Absorption der Ionenleitfähigkeit.

Von S. Mizushima (7) sind vor einigen Jahren Messungen über die anomale Absorption

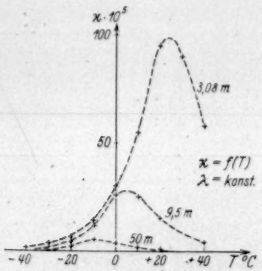


Fig. 4.

in reinem Glyzerin bei Wellenlängen von 50 m, 9,5 m und 3,08 m angestellt worden, die in Fig. 4 dargestellt sind. Aus diesen Messungen lassen sich die Verhältnisse für 15,5 m und $t = 23^0$ C, bei der alle Glyzerinuntersuchungen angestellt waren, angenähert übersehen. In Fig. 4 ist die anomale Absorption durch die entsprechende anomale Leitfähigkeit in reziproken Ohm pro cm³ dargestellt. Die Interpolation zwischen $\lambda = 9{,}5$ und $\lambda = 50$ m ist naturgemäß sehr roh und führt für $\lambda = 15{,}5$ m und $t = 23^0$ C zu einem Werte $\varkappa \sim 8 \cdot 10^{-5}$ [Ohm^{-1} cm^{-3}]. Eigene Messungen der anomalen Absorption des Glyzerins bei $\lambda = 15{,}5$ m, die später noch ausführlicher besprochen werden sollen, führten zu dem Werte $\varkappa = 5{,}2 \cdot 10^{-5}$ [Ohm^{-1} cm^{-3}].

Da die Interpolation der Werte von Mizushima sehr unsicher ist, soll dieser Wert für einen Vergleich mit der normalen Ionenabsorption der

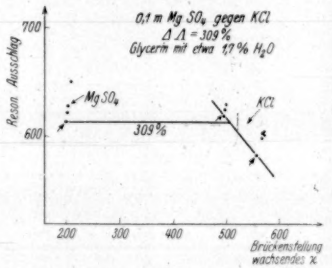


Fig. 5.

$MgSO_4$-Lösung zugrunde gelegt werden. Es ergibt sich für eine 0,1 molare Lösung von $MgSO_4$ in reinem Glyzerin eine Niederfrequenzleitfähigkeit von $\varkappa = 3{,}0 \cdot 10^{-6}$ [Ohm^{-1} cm^{-3}]. Vernachlässigt man das Anwachsen der Leitfähigkeit von KCl bei der Messung mit Hochfrequenz, so gibt der gemessene Dispersionseffekt von 300 Proz. bei $MgSO_4$ ein Anwachsen der Leitfähigkeit auf das vierfache im Hochfrequenzkreise. Die Ionenabsorption wird daher etwa $\varkappa = 1{,}2 \cdot 10^{-5}$ [Ohm^{-1} cm^{-3}] betragen. Dieser Ionenabsorption überlagert sich dann die etwa 4mal größere anomale Absorption der Größe $\varkappa = 5{,}2 \cdot 10^{-5}$ [Ohm^{-1} cm^{-3}].

Das Überwiegen der anomalen Absorption zeigt sich auch deutlich im Experiment (vgl. Fig. 5). Bei dieser Messung lag die Temperatur des Thermostaten mit $t = 23^0$ C etwas unterhalb der Versuchsraumtemperatur, so daß während der Messung die Temperatur der Lösung in der Zelle langsam anstieg. In Fig. 5 sind als Ordinate der Resonanzausschlag des Hochfrequenzkreises und als Abszisse die Niederfrequenzmeßbrückenstellung aufgetragen. Bei letzterer entspricht wachsenden Zahlen der Brückenstellung wachsende Leitfähigkeit. Die mit einem Pfeil versehenen Punkte sind sofort nach dem Herausnehmen aus dem Thermostaten gewonnen. Wie man sieht, wird mit der Zeit die Niederfrequenz-

leitfähigkeit größer, was wachsender Temperatur entspricht. Es müßte daher der Resonanzausschlag im Hochfrequenzkreise abnehmen. Das Gegenteil ist der Fall, eine Folge der weit überwiegenden anomalen Absorption, die im Gebiete $\lambda = 15{,}5$ m und $t = 23^0$ C mit wachsender Temperatur stark abnimmt, wie aus den Messungen von S. Mizushima (s. Fig. 4) ohne weiteres hervorgeht. Um nun diese sich überlagernde anomale Absorption zu vermindern und gleichzeitig den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit zu

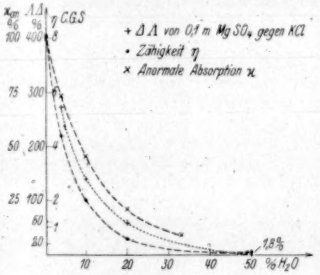


Fig. 6.

verringern sowie dadurch die Meßgenauigkeit zu steigern, wurden den Glyzerinlösungen Wasser zugesetzt. Das reine Kahlbaumglyzerin 1,26 hat einen Wassergehalt von höchstens 0,5 Proz. Durch das Kristallwasser des gelösten $MgSO_4$ erhöhte sich der Prozentsatz um 1,26 Proz. Es wurde nun der zusätzliche Wassergehalt auf 4 Proz., 10 Proz., 20 Proz. und 50 Proz. gebracht, und der Dispersionseffekt dieser 0,1 molaren $MgSO_4$-Glyzerinwasserlösungen bei $\lambda = 15{,}5$ m untersucht (s. Fig. 6 und Tab. I).

Tabelle I.

Proz. H_2O	$\Delta\Delta$ Proz.
4	274
10	140
20	59,5
50	1,8

Es zeigt sich ein stetiger Abfall des Effektes mit zunehmendem Wassergehalt, der bei 50 Proz. H_2O mit 1,8 Proz. Effekt die Größenordnung erreicht, die von Brendel und Sack in wäßrigen Lösungen an allerdings etwa 100mal schwächeren Konzentrationen aufgefunden war. Bei einem Wasserzusatz von 4 Proz. war die Meßgenauigkeit schon bedeutend größer, da die Temperaturempfindlichkeit abgenommen hatte. Der hierbei gemessene Effekt von 274 Proz. läßt sich auf etwa 3 Proz. genau bestimmen. Fig. 7 zeigt die geringe Streuung der Meßpunkte. Es wurden daher die weiteren Messungen an anderen Salzen stets mit einem Wasserzusatz von 4 Proz. durchgeführt. Geringe DK-Unterschiede zwischen den

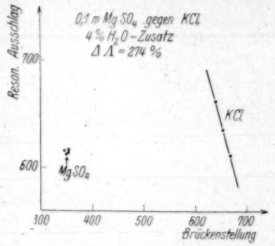


Fig. 7.

$MgSO_4$- und den KCl-Lösungen wurden stets entsprechend berücksichtigt, was auch in der Folge bei Messungen mit anderen Salzen geschah.

Als nächstes wurde untersucht, ob ein-zweiwertige Salze in Glyzerin gegenüber KCl meßbare Effekte geben. Bei Zusatz von 4 Proz. Wasser erhielt ich in der Tat noch gut meßbare Effekte, wenn sie auch 10—20mal kleiner waren als bei $MgSO_4$. Eine 0,1 molare $BaCl_2$-Lösung in Glyzerin mit 4 Proz. Wasserzusatz hat eine etwa 10mal größere Niederfrequenzleitfähigkeit als die entsprechende 0,1 molare $MgSO_4$-Lösung. Deshalb war es möglich, Messungen bis zu 0,025 m herab anzustellen. Der Effekt fiel von 22 Proz. bei einer Molarität von 0,025 auf 10 Proz. bei einer Molarität von 0,15 (s. Fig. 8). Das Maximum bei kleinen Konzentrationen aufzufinden, gelang nicht, weil die Meßgenauigkeit zu sehr abnahm.

Zur Ergänzung wurde KBr statt KCl als Bezugselektrolyt gewählt. Die Ergebnisse sind

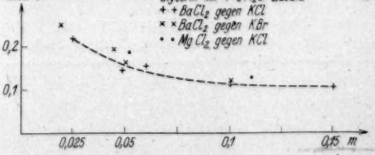


Fig. 8.

gleichfalls in Fig. 8 eingetragen (×). Sie haben die gleiche Größenordnung, liegen aber doch etwas höher. Wahrscheinlich hängt dies damit zusammen, daß die molare Leitfähigkeit nach Guy und Jones (5) für KCl steiler nach Λ_∞ ansteigt als für KBr, so daß der Relativeffekt von

$BaCl_2$ gegenüber KBr größer ausfällt. Weiterhin wurde der Effekt an $MgCl_2$ gegenüber KCl für zwei Konzentrationen untersucht (s. Fig. 8 (●)). Die Effekte sind etwas größer als für $BaCl_2$. Niederfrequenzmessungen an $MgCl_2$ in Glyzerin konnte ich in der Literatur nicht finden. In wäßrigen Lösungen ist nach Kohlrausch für 18° C die Ionenbeweglichkeit für Mg 90, für Ba 110. Wahrscheinlich wird auch in Glyzerin die Beweglichkeit von Mg entsprechend kleiner sein als für Ba, was unter sonst gleichen Umständen eine Vergrößerung des Effektes hervorrufen würde. Wahrscheinlich steht das gefundene Ergebnis damit in Zusammenhang.

Im ganzen läßt sich sagen, daß die Messungen an ein-zweiwertigen Salzen befriedigend gleichartige Effekte aufweisen und nur kleine Unterschiede zeigen, die wohl durch Berücksichtigung gewisser Individualitäten zu deuten sind.

Beim ein-vierwertigen $K_4Fe(CN)_6$ wurde bei einer Konzentration von 0,02 molar ein Effekt von 54,6 Proz. aufgefunden, wiederum bei 4 Proz. Wasserzusatz. Der Effekt liegt der Größe nach zwischen den Effekten der ein-zweiwertigen Salze und dem Effekt vom zwei-zweiwertigen $MgSO_4$, ein Verhalten, welches nach den Messungen Brendels in wäßrigen Lösungen zu erwarten war.

Zum Schluß wurde noch das zwei-vierwertige $Ca_2Fe(CN)_6$ bei der Konzentration 0,05 m untersucht (wieder bei 4 Proz. Wasserzusatz) und dabei ein Effekt von 507 Proz. gemessen als größter in der vorliegenden Arbeit gefundener Dispersionseffekt. Die Leitfähigkeit der $Ca_2Fe(CN)_6$-Lösung steigt also gegenüber KCl auf das sechsfache im Hochfrequenzfalle an. Diese große Steigerung des Effektes gegenüber den 274 Proz. bei $MgSO_4$ war auf Grund der Messungen in Wasser durchaus zu erwarten.

Diskussion der Ergebnisse und Kontrollmessungen.

Auf Grund der Niederfrequenzmessungen von Guy und Jones (5) erweisen sich die Effekte an ein-zweiwertigen Salzen in ihrer Größenordnung als durchaus vernünftig. Sie sind daher ohne Schwierigkeit als Ioneneffekte im Sinne von Debye und Falkenhagen zu deuten. Über die höherwertigen Salze liegen aber offenbar keine Niederfrequenzmessungen vor, so daß ein solcher Vergleich nicht möglich war. Die Größe der Effekte bis 500 Proz. läßt es zunächst als zweifelhaft erscheinen, ob es sich hierbei wirklich um reine Ioneneffekte im Sinne von Debye und Falkenhagen handelt. Es wäre zunächst noch denkbar, daß die anomale Absorption des Glyzerins diese sehr großen Effekte hervorruft. Wenn nämlich die anomale Absorption durch die Anwesenheit von Ionen geändert wird, und zwar in verschiedener Weise, je nach der Wertigkeit der Ionen, so könnte dieses Verhalten einen großen Dispersionseffekt hervorrufen, ohne daß der reine Ioneneffekt im alten Sinne eine wesentliche Größe anzunehmen brauchte.

Als erster Beitrag zur Klärung dieser Frage war ganz provisorisch die Äquivalentleitfähigkeit von $MgSO_4$ in reinem Glyzerin bei einer Normalität von 0,001, 0,01 und 0,2 und $t = 20°$ C untersucht worden. Es ergab sich dabei eine Erhöhung der Leitfähigkeit um etwa 250 Proz. zwischen 0,2 und 0,001 normal. Eine Extrapolation auf Λ_∞ deutete auf eine mögliche Erhöhung von 350—400 Proz. hin. Wenn auch diese Messungen ziemlich ungenau waren, so weisen sie doch darauf hin, daß ein 300 Proz. starker Dispersionseffekt im Debye-Falkenhagenschen Sinne bei einer 0,2 normalen $MgSO_4$-Lösung nichts Unmögliches bedeutet. Allerdings sagt diese Messung noch nichts darüber aus, ob die anomale Absorption nicht doch einen Beitrag zu dem großen Effekte liefert. Außerdem besteht noch die Möglichkeit, daß die Stokesschen Reibungskräfte auf die Ionen, die ja durch Solvatationen des Lösungsmittels bedingt sind, im Gebiete anomaler Absorption geändert werden, so daß bei hohen Frequenzen eine Erhöhung der Leitfähigkeit über Λ_∞ hinaus auftreten könnte. Vergleiche hierzu besonders Mizushima und Sack (8).

Als weiterer Beitrag zur Klärung des großen Effektes wurde die Zähigkeit und die anomale Absorption der salzfreien Glyzerin-Wassermischungen in Abhängigkeit vom Wassergehalt untersucht. Die Zähigkeit wurde bestimmt mit Hilfe der Ausflußgeschwindigkeit aus einer kapillaren. Bei einer Temperatur von $t = 23°$ C sank sie von $\eta = 8{,}1$ CGS. für reines Glyzerin auf $\eta = 0{,}079$ für 50 Proz. Wassergehalt, s. Tab. 2 und Fig. 6 (●), nach der die Zähigkeit ähnlich

Tabelle II.

Proz. H_2O	η	
$< 0{,}5$	8,08	CGS
4	4,41	„
10	1,99	„
20	0,635	„
50	0,079	„

wie der gemessene Dispersionseffekt abfällt. Jedoch lieferte auch diese Tatsache noch keine eindeutige Klärung des Effektes. Es nimmt zwar die Relaxationszeit, die für die Größe der Debye-Falkenhagenschen Dispersionseffekte maßgebend ist, proportional mit der Zähigkeit ab,

ebenso, aber wird auch die anomale Absorption im Gebiete $t = 23^0$ C und $\lambda = 15{,}5$ m mit fallendem γ_1 geringer. Ihr Abfall ist gleichfalls in Fig. 6 eingetragen (×).

Bestimmt wurde die anomale Absorption der Glyzerin-Wassermischungen durch Vergleich mit Alkohol-Wassermischungen gleicher *DK*, die eine entsprechende Menge *KOH* gelöst enthielten. Wie aus den Messungen von Mizushima (7) hervorgeht, hat schon reiner Äthylalkohol bei 15,5 m und $t = 23^0$ C eine verschwindende anomale Absorption. Ein Wasserzusatz von etwa 30—40 Proz., der zur Herstellung gleicher *DK* erforderlich war, machte daher eine Berücksichtigung der anomalen Absorption der Alkoholwassermischungen völlig unnötig. Durch entsprechenden Zusatz von *KOH* und Angleichung der *DK* wurde dann mit der Alkohol-Wassermischung der gleiche Resonanzausschlag im Hochfrequenzkreise hergestellt wie für das betreffende Glyzerin-Wassergemisch. Da der Debye-Falkenhagensche Dispersionseffekt für *KOH* innerhalb der Genauigkeit dieser Messungen vernachlässigt werden kann, gab dann die Niederfrequenzmessung der Alkohol-Wasser-*KOH*-Lösung ein Maß für die anomale Absorption der Glyzerin-Wassermischung. Die Messung wurde durchgeführt bis zu einem Wassergehalt von 33 Proz. Bei 20 Proz. und 33 Proz. wurde eine Korrektion wegen der wachsenden normalen Leitfähigkeit angebracht. Bei 50 Proz. überstieg letztere schon die anomale Leitfähigkeit, so daß die Messung bei 33 Proz. Wasser abgebrochen wurde. In Tab. III und Fig. 6 (×) wurde die anomale Absorption in Prozenten der Absorption für reines Glyzerin aufgetragen. Wie man sieht, geht der Abfall ebenfalls dem des Effektes analog.

Tabelle III.

Proz. H_2O	K_{an}
< 0,5	100 Proz.
4	73,1 ,,
10	45,4 ,,
20	21,2 ,,
33	9,1 ,,

Diese Untersuchung führte somit auch zu keinem Urteil über die Deutung des Effektes. Eine endgültige Klärung gelang erst durch Beobachtung des Effektes bei veränderter Wellenlänge. Bevor ich auf diese Messungen eingehe, will ich bemerken, daß ein Vergleich des Effektes am zwei-zweiwertigen $MgSO_4$ mit den Effekten an ein-zweiwertigen Salzen darauf hindeutet, daß es sich nicht um Effekte der anomalen Dipolabsorption des Glyzerins handelt. Hierzu ist der Unterschied der Effekte von 270 Proz. gegen rund 20 Proz. zu groß. Wenn die zweiwertigen Ionen die anomale Absorption anders beeinflussen als die einwertigen, so sollte dieser Einfluß bei den ein-zweiwertigen Salzen nicht auf den 1/3. Teil heruntergehen, da ja die Hälfte der gelösten Ionen immer noch zweiwertig ist. Die Änderung des Effektes mit der Wellenlänge, die wir jetzt besprechen, zeigt, daß die Vermutung richtig ist.

Die Wellenlänge wurde von 15,5 m zunächst auf 32 m und dann auf 44,9 m erhöht. Die Messungen von Mizushima zeigen, daß die anomale Absorption beim Übergang auf die 44,9 Welle auf wenigstens $^1/_8$ zurückgeht. Der Abfall des von mir gemessenen Dispersionseffektes geht dagegen weit langsamer vor sich (vgl. Tab. IV).

Tabelle IV.

λ	Effekt	proz. Effekt
15,55 m	270 Proz.	100 Proz.
32,025 m	177 ,,	65,4 ,,
44,92 m	159 ,,	58,4 ,,

Er sinkt von 270 Proz. bei 15,5 m auf 159 Proz. bei 44,9 m, hat also noch etwa 58 Proz. des Ursprungswertes, während die anomale Absorption bis auf etwa 10 Proz. des Ursprungswertes gefallen ist. Einen ganz entsprechenden Abfall des Effektes fand Brendel, als er Sulfate bei 16 m und 30 m untersuchte (3a). Zur Ergänzung wurde noch der Effekt am $Ca_2Fe(CN)_6$ bei 44,7 m gemessen. Er nahm von 507 Proz. bei 15,5 m auf 305 Proz., d. h. auf 60 Proz. des Ursprungswertes ab, in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen an $MgSO_4$.

Aus diesen letzten Messungen geht hervor, daß es sich bei diesen großen Effekten im wesentlichen um reine Ioneneffekte nach Debye-Falkenhagen handelt. Allerdings läßt sich noch nichts darüber aussagen, ob nur der Relaxationsanteil frequenzabhängig ist oder ob bei diesen Zähigkeiten der elektrophoretische Effekt ebenfalls frequenzabhängig wird. Es liegt dies einmal daran, daß keine genügend genaue Niederfrequenzmessungen in Glyzerin vorliegen, andererseits in der Tatsache, daß die Debye-Falkenhagenschen Formeln bei so hohen Konzentrationen, wie sie benutzt werden mußten, ihre Gültigkeit verloren haben. Wenn man die Formeln auf kleine Konzentrationen in Glyzerin anwendet, so zeigt sich obendrein, daß der Relaxationsanteil A_1 für die verschiedenen Salze 70—90 Proz. der Gesamtemiedrigung beträgt, d. h. den elektrophoretischen Anteil weit überwiegt, so daß eine Entscheidung über die Frequenzabhängigkeit des letzteren noch mehr erschwert wird.

Zusammenfassung.

1. Es wurden einige Messungen der Leitfähigkeitsdispersion in wäßrigen Lösungen an $CaCrO_4$, $MgCrO_4$, $Ca_2Fe(CN)_6$ und $N(CH_3)_4 \cdot OH_3C_6(NO_2)_3$ ausgeführt in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen von Debye und Falkenhagen.

2. Es wurden nichtwäßrige Lösungen untersucht.

a) Im Methylalkohol wurde an $Mg.SO_4$ gegenüber KCl ein Effekt von 5,5 Proz. nachgewiesen.

b) Im Kahlbaumglyzerin 1,26, dem 4 Proz. Wasser zugesetzt waren, wurden Effekte bis 500 Proz. gegen KCl aufgefunden, was eine Steigerung der Leitfähigkeit im Hochfrequenzkreise gegenüber KCl auf das sechsfache bedeutet. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß es sich trotz der Größe der Effekte im wesentlichen um reine Ioneneffekte im Sinne von Debye und Falkenhagen handelt und daß die anomale Absorption des Glyzerins eine nur untergeordnete Rolle spielen kann. Die Größe dieser Effekte zeigt die große Bedeutung der elektrischen Ionenkräfte in elektrolytischen Lösungen.

Zum Schlusse möchte ich für die gastfreundliche Aufnahme danken, die ich im physikalischen Institut der Universität Leipzig gefunden habe, insbesondere Herrn Prof. Dr. P. Debye für das fördernde Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte. Auch Herrn Dr. H. Sack und Herrn Dr. B. Brendel gilt mein Dank für viele wertvolle Ratschläge.

Literaturverzeichnis.

1) Debye u. Hückel, Physik. Zeitschr. 24, 185 u. 305, 1923.
2) Debye u. Falkenhagen, Physik. Zeitschr. **29**, 416, 1928.
3) Brendel u. Sack, Physik. Zeitschr. **31**, 345, 1930.
3a) Brendel, Physik. Zeitschr. **32**, 327, 1931.
4) Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **106**, 87, 1923.
5) Guy u. Jones, Am. chem. Journ. **46**, 139, 1911.
6) Davis u. Jones, Zeitschr. f. phys. Chem. **81**, 68, 1913.
7) Mizushima, Scientific Papers of the Inst. of Phys. a. Chem. Research. **5**, 79, 1927.
8) Mizushima u. Sack, Physik. Zeitschr. **31**, 811, 1930.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität, im August 1931.

(Eingegangen 17. August 1931.)

BESPRECHUNGEN.

H. Schwerdt, Die Anwendung der Nomographie in der Mathematik, für Mathematiker und Ingenieure dargestellt. Gr.-8°. VII und 116 S., mit 240 Abb. im Text und 104 Tafeln. Berlin 1931. J. Springer. Geb. RM 28.—.

Die Nomographie, auch mathematisch ein sehr interessantes Kapitel, ist ein Kind des Rationalisierungsgedankens. Ihre nächstliegende Aufgabe ist ja die Herstellung von Tafeln (Nomogrammen), welche auf möglichst zeitsparende, für die Praxis bequeme Art die Berechnung gegebener Funktionen ermöglichen. Und zwar handelt es sich um graphische Darstellungen: Die Werte der unabhängig Veränderlichen werden durch geometrische Dinge (Punkte oder Geraden usw.) repräsentiert oder, wie man jetzt zu sagen pflegt, auf solche Dinge „abgebildet"; und diese Bilder sollen eben so gewählt sein, daß sich die zugehörigen Funktionswerte möglichst einfach und mit der erforderlichen Genauigkeit aus der Tafel ablesen lassen. Allgemein zu reden wird also in der Nomographie der (abstrakte) Begriff der Abbildung für praktische Zwecke unmittelbar (und mit größtem Erfolge) nutzbar gemacht. Diese (abstrakte) Grundlage macht es erklärlich, daß auch eine sozusagen mehr theoretisch gerichtete Nomographie möglich ist. Einen sehr wertvollen Beitrag in dieser Richtung bedeutet das vorliegende Buch, welches „den Versuch unternimmt, die nomographischen Methoden auch mathematisch weiter zu durchdringen". Und man wird dem Verfasser nur zustimmen in der Überzeugung, daß diese „Gedankenreihen für die praktische Nomographie des Ingenieurs nicht ohne Nutzen sein" werden. Des Näheren handelt es sich um die Vertafelung einer großen Anzahl von Funktionen, welche der theoretischen Mathematik entspringen. Dabei tritt dann naturgemäß neben die Forderung möglichst einfacher Handhabung vielfach diejenige nach möglichster Anschaulichkeit d. h. nach Sichtbarmachung der einen oder der anderen Eigenschaften der betrachteten Funktion durch das eine oder andere Nomogramm; wie denn vielfach mehrere verschiedene Nomogramme für eine und dieselbe Funktion, auseinander entwickelt, nebeneinandergestellt sind. Von der Fülle und Verschiedenartigkeit des Gebotenen kann die folgende Inhaltsangabe nur eine schwache Vorstellung geben. Immerhin wird der Physiker daraus erkennen, daß viele Funktionen behandelt sind, mit denen gerade auch er zu tun hat. — Inhalt: I. Geometrisches (Ebene und sphärische Trigonometrie; Stereometrie usw. z. B. Pythagoräische Dreiecke). II. Koordinatensysteme (Koordinatentransformationen in der Ebene und im Raum, z. B. Übergang von hyperbolischen Koordinaten zu kartesischen) III. Koordinatengeometrie (Kegelschnitte, Flächen zweiter Ordnung usw.). IV. Gleichungen (Auflösung

von Gleichungen 1. bis 5. Grades, Fehlerabschätzung bei Näherungsmethoden usw.). V. Funktionen (Tabellenrechnungen, Gausssches Fehlergesetz, komplexe Funktionen usw.). — Jedem Beispiele ist ein erläuternder Text beigegeben. Ein Sach- und Literaturverzeichnis beschließen das Buch. Haupt.

L. Lichtenstein, Grundlagen der Hydromechanik. Gr.-8°. XII u. 506 S., mit 54 Fig. Berlin 1929. J. Springer. RM 38.—, geb. RM 39.60.

In dem vorliegenden Buche werden die Grundlagen der Hydromechanik auf einer streng mathematischen Basis behandelt, ohne daß die physikalischen Zusammenhänge in den Hintergrund treten; Betrachtungen, die mit den Hilfsmitteln approximativer Rechnung arbeiten, werden nicht berücksichtigt. Die ersten Kapitel bringen die erforderlichen Hilfsmittel aus der Analysis situs, Vektorrechnung, Potentialtheorie und Mechanik. In den folgenden Kapiteln werden die Grundlagen der Kinematik, Statik und Dynamik der Flüssigkeiten behandelt. Den Existenzsätzen der Hydrodynamik inkompressibler Flüssigkeiten gilt das letzte Kapitel. Die vielen Hinweise auf noch offene Fragen geben dem Leser reiche Anregung. Volk, Würzburg.

L. Lichtenstein, Vorlesungen über einige Klassen nichtlinearer Integralgleichungen und Integrodifferentialgleichungen nebst Anwendungen. Gr.-8°. X u. 164 S. Berlin 1931. J. Springer. RM 16.80.

Ein wichtiges Hilfsmittel in der mathematischen Physik sind bekanntlich die linearen Integralgleichungen. Daneben gibt es aber eine Reihe physikalischer Probleme, welche auf nichtlineare Integral- (bzw. Integrodifferentialgleichungen) führen; ihre Behandlung bietet im allgemeinen weit größere Schwierigkeiten als die der linearen. Der Verfasser gibt nun im oben angezeigten Buch eine zusammenfassende, einheitlich bearbeitete Darstellung seiner Untersuchungen über nichtlineare Integral- (bzw. Integrodifferential-)gleichungen. Es ist dies sehr zu begrüßen: Einmal, weil dadurch ein Einblick in die Lehre von den nichtlinearen Integralgleichungen erstmals auch weiteren Kreisen ermöglicht wird (Verfasser beschränkt sich allerdings fast ausschließlich auf die Heranziehung eigener Arbeiten), andererseits, weil in das Buch Anwendungen auf eine ganze Reihe physikalischer Probleme aufgenommen sind, was natürlich für den Physiker von besonderem Interesse ist. Als solche Anwendungen seien genannt: Fortpflanzung zweidimensionaler permanenter Oberflächenwellen endlicher Amplitude; Gleichgewichtsfiguren rotierender Flüssigkeiten; Probleme aus der Theorie der Wärmestrahlung, aus der Dynamik vollkommen inkohärenter gravitierender Medien, sowie aus der Hydrodynamik homogener inkompressibler reibungsloser Flüssigkeiten. Die Lektüre des Buches stellt natürlich einige Anforderungen an die mathematische Vorbildung des Lesers. Haupt.

V. Engelhardt und E. Gehrcke, Vokalstudien. Eine akustisch- psychologische Experimentaluntersuchung über Vokale, Worte und Sätze. Gr.-8°. IV u. 78 S., mit 16 Abb. im Text. Leipzig 1930. J. A. Barth. Sonderabdruck aus „Psychologische Forschung" Bd. 10, S. 32 bis 56, 1927 und „Zeitschrift für Psychologie" Bd. 111, S. 257—272, 1929; Bd. 115, S. 1 bis 15 und S. 16—33. 1930. RM 4.—.

Inhalt: Akustische Untersuchungen, besonders zur Vokaltheorie und Wortbildung. — Über die kombinierende Tätigkeit beim Hören von Silben und Texten. — Über die Abhängigkeit der Vokale von der absoluten Tonhöhe. — Über die Vokalcharaktere einfacher Töne.

Die Verfasser finden drei beim Hören von Vokalen wirksame psychologische Faktoren: 1. Die Reaktion auf die absolute Höhe der Partialtöne des Vokals. 2. Die Reaktion auf die relativen Verhältnisse der Partialtonfrequenzen. 3. Die kombinierende Tätigkeit des Gehirns beim Hören von Vokalen in Silben, Worten und Texten. Der Anteil der drei Faktoren bei der Vokalauffassung wird für jeden Vokal und für zahlreiche Versuchspersonen quantitativ angegeben. Die sicherste Auffassung eines Vokales ist bei der gleichzeitigen Betätigung der beiden — bzw. beim Hören von Vokalen in Silben der drei — genannten Faktoren vorhanden, doch kann bereits bei Betätigung eines Faktors ein Vokaleindruck entstehen.

Die Arbeiten wurden mit allen Hilfsmitteln der modernen Elektroakustik ausgeführt und bringen eine Fülle von aufschlußreichem Material zur Vokaltheorie, über Wortbildung, über die Rolle der Formanten, über individuelle Verschiedenheiten bei der Vokalbeurteilung u. a. Die Darstellung entwirft auch dem Fernerstehenden eine treffliche Anschauung vom Wesen der Vokale und von modernen akustischen Untersuchungsmethoden, und der unterrichtete Leser erhält ein genaues Bild über den neuesten Stand des Problemes, das durch die Untersuchungen der Verfasser für die Vokale der deutschen Sprache als weitgehend abgeschlossen angesehen werden kann. H. Heisig.

Georges Déjardin, Les Quanta. 16°. 224 S., mit 34 Fig. (No. 121 der Sammlung „Collection Armand Colin".) Paris 1930. Armand Colin. Fr. 10.50, geb. Fr. 12.—.

Das Bändchen erscheint in einer Sammlung, die sich zum Ziel gesetzt hat, wissenschaftliche Ergebnisse einem weiteren Kreis von Interessenten in leichtfaßlicher Form zu übermitteln, ohne vom Wesentlichen etwas aufzugeben. Wenn man das vorliegende Büchlein als Empfehlung für die ganze Sammlung betrachten darf, so muß man sagen, daß dieses Programm in vorbildlicher Weise in Angriff genommen wurde. Der Verfasser, ein namhafter Spektroskopiker, gibt mit hervorragendem didaktischem Geschick einen Überblick über das ganze große Gebiet der atomphysikalischen Forschung, wobei keine wichtige Erscheinung da ist, die nicht gebührend zu Wort kommen würde.

Ausgehend von der klassischen Theorie der schwarzen Strahlung wird die Quantenhypothese in Übereinstimmung mit der historischen Entwicklung eingeführt und als erste weitere Anwendung die

Theorie der spezifischen Wärme fester Körper im Sinne von Einstein und Debye aufgebaut. Es folgt der photoelektrische Effekt, daran anschließend die Streuung der Röntgenstrahlen, der Compton-Effekt. Nun kommt die Darlegung der Bohrschen Theorie und der breite Strom ihrer spektroskopischen Auswertung. Es entrollt sich die ungemeine Fruchtbarkeit des Atommodells in Verbindung mit dem Korrespondenzprinzip. Ein letztes abschließendes Kapitel orientiert in kurzen Zügen über die Grundideen der von de Broglie und Schrödinger begründeten neuen Quantenmechanik.

Mit großer Sorgfalt hat sich Verfasser bemüht — und zwar mit vollem Erfolg —, unter Vermeidung aller überflüssigen Details einen reichhaltigen Überblick zu geben über jene so ungemein fruchtbare, in gewisser Beziehung nunmehr abgeschlossene Epoche der Atomforschung, die unter der wegweisenden Ägide der Bohrschen Quantentheorie stand. Das, was die Darstellung so besonders lebendig macht und gegenüber vielen anderen Einführungen vorteilhaft unterscheidet, ist die weitgehende Berücksichtigung des Experimentellen, die sich nicht mit allgemeinen Andeutungen begnügt, sondern bis zu den Resultaten in Zahlenwerten und graphischen Darstellungen vordringt. Von den elementaren mathematischen Kenntnissen wird ausführlich Gebrauch gemacht und überall, wo es angeht, die Deduktion bis ins Einzelne durchgeführt.

So vermittelt das Studium dieses Buches nicht nur eine allgemeine Orientierung über das einschlägige Gebiet, sondern ein gründliches Wissen, das zum Lesen der Originalarbeiten befähigt. Der deutsche Student sei mit warmer Empfehlung auf dieses aus Universitätsvorlesungen hervorgegangene sympathische Büchlein hingewiesen als Ergänzung zur einheimischen Lehrbuchliteratur, umso mehr, als der niedrige Preis zur Reichhaltigkeit des Inhalts in keinem Verhältnis steht. Stil und textliche Darstellung sind so schlicht und klar, daß das Verstehen auch für denjenigen mühelos möglich wird, der in der fremden Sprache nicht ganz zu Hause ist.

Lanczos.

Robert Calvert, Diatomaceous Earth American Chemical Society Monograph Series. The Chemical Catalog Company, Inc. 1930. Preis 5 $.

Die vorliegende Monographie ist musterhaft. In klarer Form und mit gründlicher Beherrschung des Stoffes wird das Vorkommen, der Abbau, die Aufarbeitung und Verwendung eines technisch wichtigen Bodenbestandteiles geschildert. Von technologischem Interesse ist, daß die ursprünglichen Verwendungsarten: Herstellung von Leichtziegeln, z. B. für die Kuppel der Sophienkirche in Konstantinopel, und in neuerer Zeit die Bereitung des Guhrdynamits nunmehr der Geschichte angehören. Die dritte Verwendungsart: Herstellung von Isolierschichten, die hohen Temperaturen standzuhalten vermögen, absorbiert gegenwärtig die Hauptmenge der Weltproduktion. Daneben tritt die Benutzung als Filtermaterial und zwar nicht nur zur Beseitigung fester suspendierter Fremdstoffe, wie bei den Säften der Zuckerindustrie, sondern auch zur Zerstörung von Emulsionen, die die Aufarbeitung des Erdöles häufig sehr erschweren. Diese und manche andere zukunftsreiche Verwendungsarten werden eingehend geschildert, desgleichen die Vorbereitung der Kieselguhr für solche Spezialzwecke.

Das Buch ist gut mit statistischen Angaben, Übersichtstabellen und Abbildungen aus der amerikanischen Industrie ausgestattet; es wird gerade darum dem deutschen Leser reichlich Anregung geben.

Rassow.

Siegfried Valentiner, Physikalische Probleme im Aufbereitungswesen des Bergbaus. Gr.-8°. IV u. 110 S., mit 77 Fig. Braunschweig 1929. Vieweg u. Sohn. (Aus: Heft 92 aus der Sammlung Vieweg, Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik.) RM 7.—.

In dem Heftchen werden die physikalischen Probleme behandelt, die die inneren Zusammenhänge bei verschiedenen Aufbereitungsarbeiten des Bergbaus und der Hüttentechnik begründen. Es erfüllt die Aufgabe, dem Techniker die physikalischen Unterlagen nahezubringen. Es weist darauf hin, wo überall die einschlägigen modernen physikalischen Arbeiten zu finden sind, die die Vorgänge erklären und eine Weiterentwicklung der verwendeten Apparaturen gestatten. Der Physiker, namentlich der, der berufsmäßig auf technische Probleme eingestellt sein sollte, findet einen zweckmässigen Überblick über die Gesichtspunkte, die für den Techniker besonders wichtig sind. Das Buch behandelt in einfacher Darstellung, aber klar und mit guter Anschaulichkeit, die Vorgänge in den Setzmaschinen, bei der Herdarbeit, der Flotation, der magnetischen und elektrostatischen Aufbereitung. Die Bedeutung der Strömungstheorie wird kurz erörtert. Das Kapitel über Materialprüfung durch Röntgenstrahlen ist zu allgemein und zu arm, als daß man von ihm besonderen Nutzen erwarten könnte.

Scheumann.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der Privatdozent für organische und anorganische Chemie an der Universität München Dr. Eugen Bamann zum Leiter der Pharmazeutischen Abteilung des Laboratoriums für organische und anorganische Chemie an der Technischen Hochschule Stuttgart (an Stelle des nach Jena berufenen Dr. C. Rohmann), der Privatdozent an der Universität Rostock Dr. Walter Weizel zum ord. Professor für Theoretische Physik an der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Nobelpreis für Chemie 1931 wurde verliehen dem Vorsitzenden der Generaldirektion der I. G. Farbenindustrie in Ludwigshafen Geh. Kommerzienrat Professor Dr. Carl Bosch und dem Generaldirektor der Bergunternehmungen und Vorsitzenden des Aufsichtsrats der Holzhydrolyse-Gesellschaft Professor Dr. Friedrich Bergius in Heidelberg. (Der Nobelpreis für Physik wurde für 1932 zurückgestellt.)

Gestorben: Der senior meteorologist des United States Wetterbureau Alfred J. Henry, der frühere Demonstrator am Cavendish College und Präsident des Queens College in Cambridge (England) Rev. Dr. T. C. Fitzpatrick.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.